

Seltene Erden in GaN und ZnO untersucht mit der PAC-Methode

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich - Wilhelms - Universität Bonn

vorgelegt von

Ronan Nédélec

aus

Saint-Quentin

Bonn 2007

Angefertigt mit Genehmigung
der Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich - Wilhelms - Universität Bonn

1. Referent:	Priv. Doz. Dr. Reiner Vianden
2. Referent:	Prof. Dr. Karl Maier
Tag der Promotion:	12. Juli 2007
Erscheinungsjahr:	2007

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn
http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	1
1 Einleitung	5
2 Untersuchte Halbleiter	7
2.1 Das Material GaN	7
2.2 Das Material ZnO	11
2.3 Herstellungsverfahren	13
2.3.1 MOCVD	14
2.3.2 Hydrothermales Wachstum	15
3 PAC	17
3.1 Die Hyperfeinwechselwirkung	17
3.2 Der γ -Zerfall von Kernen	18
3.3 Die Wechselwirkung von Photonen mit Materie	21
3.3.1 Der Photoeffekt	21
3.4 γ - γ -Winkelkorrelation	22
3.4.1 Ungestörte Winkelkorrelation	22
3.4.2 Gestörte Winkelkorrelation	23
3.4.3 Elektrische Hyperfeinwechselwirkung	24
3.4.4 Magnetische Hyperfeinwechselwirkung	29
3.4.5 Kombinierte Hyperfeinwechselwirkung	31
3.5 Messapparaturen	32
3.5.1 Die 4-Detektoranlage	32
3.5.2 Weitere Messungen auf anderen Anlagen	35
3.6 Öffnungswinkelkorrekturen	36
3.7 Behandlung der Messergebnisse	37
3.7.1 Berechnung der R-Wert-Spektren	37
3.7.2 Auswertung der R-Wert-Spektren	41
4 Seltene Erden	43
4.1 Allgemeine Eigenschaften	43
4.2 Anwendungsbereiche	43
4.3 Die $4f$ -Schale	46
4.3.1 Quantenmechanische Beschreibung	46
4.3.2 <i>Kramers</i> -Dubletts	48
4.3.3 Wechselwirkung von Quadrupolmomenten	49

5	Probenpräparation	55
5.1	Die verwendeten PAC-Isotope	55
5.1.1	Das PAC-Isotop $^{172}\text{Lu} \xrightarrow{\text{EC}} \text{Yb}$	55
5.1.2	Das PAC-Isotop $^{181}\text{Hf} \xrightarrow{\beta^-} \text{Ta}$	57
5.2	Effektive Anisotropie der 91–1094 keV-Kaskade	57
5.2.1	Der <i>Compton</i> -Effekt	59
5.2.2	Wirkungsquerschnitt des <i>Compton</i> -Effekts	61
5.2.3	Kaskadenmischung durch <i>Compton</i> -Effekt	62
5.2.4	Einfluss der Energieauflösung des Detektionssystems	64
5.3	Herstellung der Sondenkerne	65
5.3.1	Herstellung von ^{181}Hf in Geesthacht	65
5.3.2	Herstellung und Implantation von ^{172}Lu an <i>ISOLDE</i>	66
5.3.3	Implantation an <i>BONIS</i>	70
5.3.4	Thermische Behandlung der Proben	71
5.4	Einbau der Sondenatome in die Wirtsgitter	71
6	Messungen in GaN	73
6.1	Messungen mit der Sonde ^{172}Lu	73
6.1.1	Ausheilprogramm	75
6.1.2	Orientierungsmessungen	81
6.1.3	Temperaturabhängige Messungen	83
6.2	Messungen mit anderen Sondenkernen	87
6.2.1	Untersuchungen mit ^{181}Hf	87
6.2.2	Untersuchungen mit ^{111}In	90
6.3	Diskussion	92
7	Messungen in ZnO	99
7.1	Messungen mit der Sonde ^{172}Lu	99
7.1.1	Ausheilprogramm	99
7.1.2	Orientierungsmessungen	103
7.1.3	Temperaturabhängige Messungen	105
7.2	Messungen mit der Sonde ^{181}Hf	108
7.2.1	Ausheilprogramm	112
7.2.2	Temperaturabhängige Messungen	114
7.3	Ergänzende XRD-Messungen	120
7.4	Diskussion	124
8	Zusammenfassung	135
	Anhang	139
A	Röntgenbeugung	141
B	Das Punktladungsmodell	143

C Effektive Anisotropiekoeffizienten	145
D Das Auswerteprogramm Nightmare	151
E Szintillatormaterialien	153
Abbildungsverzeichnis	155
Tabellenverzeichnis	157
Literaturverzeichnis	159
Danksagung	169
Lebenslauf	171

1 Einleitung

Halbleiter mit großer Bandlücke haben in den letzten fünfzehn Jahren stark an Bedeutung gewonnen. Optoelektronische Komponenten haben bereits Einzug in alltägliche Produkte gefunden. Daneben werden auch Komponenten für Hochleistungs- und Hochtemperaturelektronik entwickelt. Die Gruppe-III-Nitride und Zinkoxid sind Vertreter dieser großen Familie von Halbleitern. Die Gruppe-III-Nitride umfassen dabei AlN, GaN, InN sowie daraus abgeleitete ternäre Verbindungen.

Zinkoxid und die Gruppe-III-Nitride besitzen eine große, direkte Bandlücke. Dadurch sind sie ideal als Grundmaterial für optoelektronische Bauelemente geeignet. Halbleiter mit großer, direkter Bandlücke erlauben beispielsweise die Herstellung von effizienten LEDs und Laserdioden, die Licht mit Wellenlängen vom infraroten Wellenlängenbereich bis weit in den UV-Bereich emittieren. Mitte der neunziger Jahre wurden erste Produkte auf GaN-Basis kommerzialisiert [NAKA 97].

Seltene Erden sind insbesondere für ihre Lumineszenzeffekte bekannt. Dabei kann deren $4f$ -Schale über verschiedene Mechanismen zur Emission von elektromagnetischer Strahlung angeregt werden. Vor allem die effiziente Anregung von Elektrolumineszenz ist in der Anwendung von Bedeutung. Verantwortlich für die Emission sind intra-atomare Übergänge in der $4f$ -Schale. Da sich die Seltenen Erden praktisch nur durch ihre $4f$ -Elektronen unterscheiden, sind auch die emittierten Wellenlängen elementspezifisch. Seltene Erden zeigen charakteristische Linien vom ultravioletten bis hin zum infraroten Bereich. Besonders interessant ist die Möglichkeit Licht in den drei Grundfarben rot, grün und blau zu erzeugen [STEC 99].

Die Verknüpfung von Seltenen Erden mit Halbleitern mit großer Bandlücke zu robusten und effizienten Bauelementen ist vielversprechend. Limitierende Faktoren sind jedoch die Herstellungsverfahren. Praktisch alle auf dem Markt verfügbaren Produkte werden als dünne Schichten auf Substraten gewachsen. Die Dotierung erfolgt während des Wachstums. Um die Flexibilität zu erreichen, die dem Halbleiter Silizium zum Durchbruch verholfen hat, müssen die Schichten mittels Ionenimplantation strukturiert werden können.

Die Ionenimplantation ermöglicht das Einbringen beliebiger Dotierungsatome in ein Wirtsgitter, auch jenseits der Löslichkeitsgrenze. Die Auflösung in der Schichtebene kann durch die Verwendung von photolithographischen Masken sehr hoch sein. Durch die Variation der Implantationsenergie kann zudem auch das Tiefenprofil genau kontrolliert werden. Die Verwendung von hochenergetischen Ionen hat jedoch auch Nachteile. Gitterdefekte entstehen im implantierten Bereich und entlang der Kanäle, durch die die Ionen in das Wirtsmaterial eindringen. Nach der Implantation müssen die Schäden erst durch eine geeignete Wärmebehandlung ausgeheilt werden.

1 Einleitung

Je nach Wirtsmaterial und implantiertem Ion unterscheidet sich das Vorgehen in der Regel. In den hier untersuchten GaN-Schichten diffundieren die meisten Elemente schlecht oder praktisch nicht. Für das Ausheilen müssen die Schichten deshalb stark erhitzt werden. Bereits ab etwa 1100 K wird die Ausdiffusion von Stickstoff aus der GaN-Oberfläche beobachtet. Daher müssen im Rahmen der Ausheilverfahren auch geeignete Methoden für den Schutz der Oberfläche entwickelt werden. Um das Ausheilverfahren zu optimieren, ist es unerlässlich, die Mechanismen der Entstehung und des Ausheilens der Schäden zu verstehen.

Die Methode der gestörten γ - γ -Winkelkorrelation (PAC) verbindet eine kernphysikalische Messmethode mit festkörperphysikalischen Fragestellungen. Ein radioaktiver Sondenkern liefert Informationen über seine direkte Gitterumgebung. Die vom Sondenkern betrachtete Umgebung ist mikroskopisch, weil die Reichweite der elektrischen Quadrupolwechselwirkung in der Regel gering ist. Die PAC-Technik erlaubt deshalb die Untersuchung des Verhaltens der Sondenkerne im Kristall sowie die Wechselwirkung der Sondenkerne mit Defekten im Wirtsgitter.

Beim Einsatz in Hochtemperatur- und Hochleistungselektronik können sich Bauelemente stark erwärmen. Deshalb liefert auch das Verhalten der implantierten Atome in Abhängigkeit der Betriebs- bzw. Messtemperatur wichtige Informationen. Ein Vorteil der PAC ist, dass sie über einen weiten Temperaturbereich eingesetzt werden kann.

Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit werden mit den PAC-Isotopen ^{172}Lu (^{172}Yb) und ^{181}Hf (^{181}Ta) durchgeführt. Letzteres ist gut verfügbar und das Einbringen in das Wirtsgitter Routine. Die Beschaffung und die Implantation von ^{172}Lu ist deutlich aufwändiger. Im Rahmen dieser Arbeit wird deshalb auch der Frage nachgegangen, inwiefern das Verhalten von ^{181}Hf eine Vorhersage für ^{172}Lu erlaubt.

Im zweiten Kapitel werden zunächst die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialien vorgestellt. In Kapitel drei und vier werden die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit zusammengefasst. Kapitel drei beschreibt die eingesetzte Messtechnik PAC und Kapitel vier die für diese Arbeit relevanten Eigenschaften der Seltenen Erden. Kapitel fünf befasst sich mit der Herstellung der Proben. In den Kapiteln sechs und sieben werden die Ergebnisse der Untersuchungen an GaN bzw. ZnO vorgestellt und diskutiert. Abschließend werden die gewonnenen Erkenntnisse in Kapitel acht zusammengefasst.

2 Untersuchte Halbleiter

Die Halbleiter bilden eine Klasse von Materialien, die sehr breit gefächert ist. Sie reicht von sogenannten Elementhalbleitern wie Silizium oder Germanium über binäre bis hin zu ternären Halbleitern, die sich in der Regel aus verschiedenen Metallen und einem Nichtmetall zusammensetzen. Selbst Halbleiter aus organischen Materialien sind bereits hergestellt worden.

Halbleiter werden definiert über den Energieabstand zwischen der Oberkante des Valenzbandes und der Unterkante des Leitungsbandes, der mit Bandlücke bezeichnet wird. Während bei Metallen energetisch gesehen das Leitungsband und das Valenzband überlappen und die Bandlücke also negativ ist, besitzen Isolatoren eine sehr große Bandlücke mit $E_{\text{gap}} \gtrsim 7 \text{ eV}$. Die Elemente und Verbindungen mit einer Bandlücke, die in keine dieser beiden Gruppen fallen, werden Halbleiter genannt. Abbildung 2.1 stellt einige bekannte Vertreter zusammen.

Die Halbleiter werden wiederum nach der Größe ihrer Bandlücke unterschieden. Halbleiter, deren Bandlücke deutlich größer ist als die von Silizium bzw. Germanium, werden als „Halbleiter mit großer Bandlücke“ (engl. *wide band-gap semiconductors* – WBGs) bezeichnet. Ihr Potenzial liegt vor allem in der Optoelektronik, der Hochtemperatur- und der Hochleistungselektronik. Die große Bandlücke unterdrückt die thermische Anregung von Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband. Dadurch funktionieren Bauteile aus diesen Materialien noch bei Temperaturen, bei denen Silizium bereits intrinsisch leitend ist. Auch die lokale Erhitzung der Bauteile unter hohen Lasten ist dadurch weniger kritisch. Durch die größere Bandlücke können Fremdatome mit höheren Anregungszuständen in der Bandlücke verwendet werden. Dazu zählen beispielsweise die Seltenen Erden, durch die Lumineszenz im blauen, grünen und roten Bereich des sichtbaren Spektrums erzeugt werden kann [STEC 99].

Bekannte Vertreter der Gruppe der Halbleiter mit großer Bandlücke sind zum einen die Gruppe-III-Nitride und zum anderen die II-VI-Halbleiter. Sie werden teilweise schon seit langem in großtechnischen Anwendungen eingesetzt (z.B. Galliumarsenid). Grundlegende Eigenschaften einiger Vertreter sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt. Diese beschränkt sich auf Verbindungen, die Gegenstand der hier durchgeführten Arbeit sind, also vor allem Galliumnitrid und Zinkoxid.

2.1 Das Material GaN

Das Material Galliumnitrid wurde schon vor einiger Zeit entdeckt. Aber die Herstellung von Probenmaterial in ausreichender Qualität bereitete bis vor rund zehn Jahren erhebliche Schwierigkeiten. Ursache hierfür ist der hohe Schmelzpunkt ($\sim 2800 \text{ K}$) und die

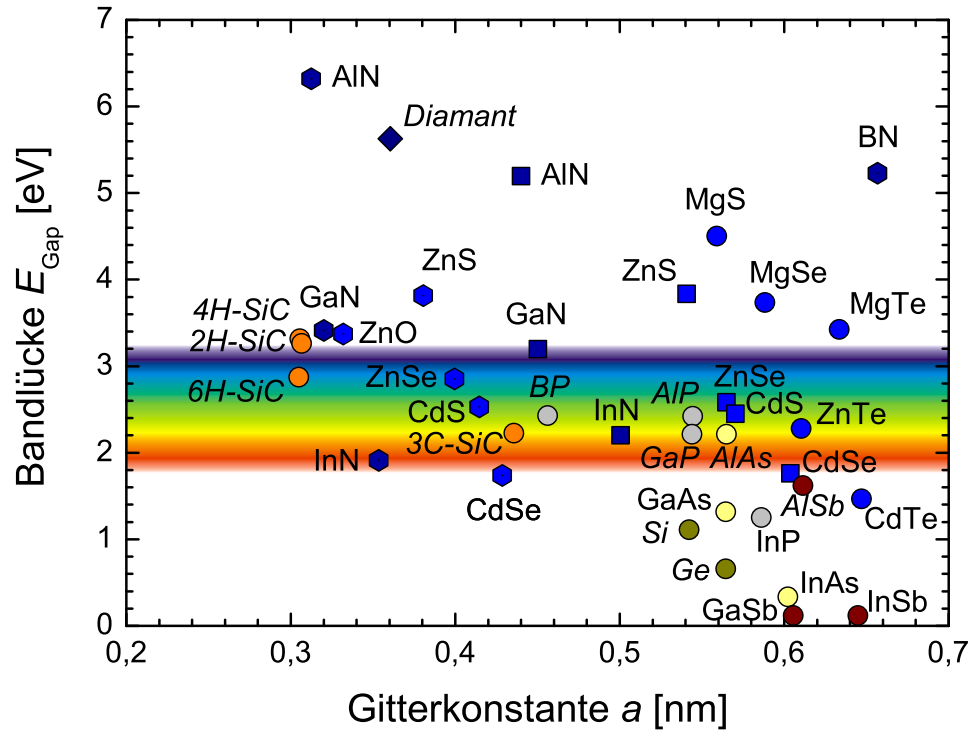


Abbildung 2.1: Bandlücken einiger bekannter Halbleiter, aufgetragen gegen die Gitterkonstante. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Halbleiter der Gruppe-III-Nitride sowie ZnO besitzen eine große, direkte Bandlücke, deren Größe sich vom nahen infraroten bis weit in den ultravioletten Teil erstreckt. Einige dieser Halbleiter kommen in einer konkurrierenden kubischen Kristallstruktur vor, die aber nur metastabil ist. [STEC 99]

Gruppe	AlN	GaN	InN	ZnO	Saphir ^{b)}
		— III-V —		II-VI	
<i>Mechanische Eigenschaften:</i>					
Dichte [g cm ⁻³]	3,23	6,15	6,81	5,45	3,98
Schmelzpunkt ^{a)} [K]	~3500	~2800	~2200	~2250	2423
<i>Gitterparameter:</i>					
a [nm]	0,3111	0,31892	0,3544	0,32499	0,475
c [nm]	0,4980711	0,51856392	0,5718	0,520634	1,299
c/a ^{b)}	1,601	1,626	1,613	1,602	2,735
u	(0,385) ^{u)}	0,377 ^{u)}	0,3792 ^{t)}	0,3826	—
<i>Lineare Expansionskoeffizienten: ^{c)}</i>					
α_0 [K ⁻¹]	$4,15 \cdot 10^{-6}$	$5,59 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$6,66 \cdot 10^{-6}$
α_0 [K ⁻¹]	$5,27 \cdot 10^{-6}$	$3,17 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
<i>Elektronische Eigenschaften:</i>					
Bandlücke [eV]	6,2	3,40	1,9 ^{u)}	3,35	10
Typ Übergang		— direkt —			
Ionizität ⁱ⁾	0,499	0,500	0,578		

Tabelle 2.1: Grundlegende Eigenschaften der hier untersuchten Halbleiter. AlN, GaN und InN bilden die Familie der III-V-Halbleiter. ZnO ist ein II-VI-Halbleiter. Alle besitzen Wurtzitstruktur und eine große Bandlücke. Saphir ist ein Isolator und ein häufig eingesetztes Substrat für III-V-Halbleiter.

^{a)}GaN, InN und ZnO dissoziieren bereits bei deutlich tieferen Temperaturen.

^{b)}Das c/a-Verhältnis für ein ideales hexagonales Gitter ist 1,633.

^{c)}III-N: Werte aus [QIAN 96] und [ZUBR 01], ZnO: Werte aus [REEB 70], Saphir: Werte aus [MELL 06] für Raumtemperatur.

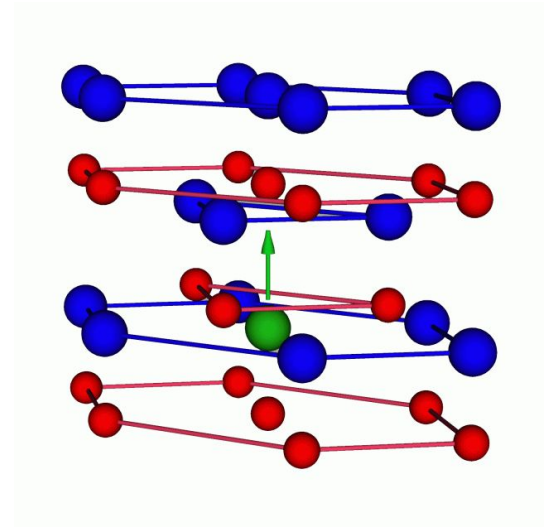
^{d)}Saphir (Al₂O₃) besitzt ein hexagonales Gitter.

^{e)}Werte aus <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond>

^{f)}Theoretischer Wert, keine experimentellen Daten vorhanden.

^{u)}Wert nicht exakt bekannt.

Abbildung 2.2: Der Wurtzitkristall besitzt zwei getrennte hexagonale Untergitter für die beiden Komponenten Ga und N. Diese sind entlang ihrer $\langle 0001 \rangle$ -Achse um eine Ga–N-Bindungslänge gegeneinander verschoben. Die Hilfslinien dienen zur Verdeutlichung der einzelnen Atomlagen.



Tatsache, dass das Material bereits bei Temperaturen oberhalb von 1000 K zu dissoziieren beginnt. Klassische Kristallzuchtverfahren sind deshalb nicht anwendbar. Erst neue Schichtherstellungsverfahren haben Abhilfe geschaffen (siehe Abschnitt 2.3). Nakamura stellte Mitte der neunziger Jahre erste funktionierende blaue Laserdioden auf GaN-Basis vor [NAKA 97].

GaN ist chemisch sehr beständig. Dies ist auf die starken Bindungen zurückzuführen, die einen hohen ionischen Charakter aufweisen. Das Material kristallisiert vorwiegend in der in Abbildung 2.2 dargestellten Wurtzitform. Die Einheitszelle dieser Kristallstruktur ist in Abbildung 2.3.b im Detail gezeigt. Die Gallium- und die Stickstoffatome bevölkern zwei separate hexagonale Untergitter, die entlang ihrer $\langle 0001 \rangle$ -Achse gegeneinander um die Ga–N-Bindungslänge verschoben sind. Diese Kristallachse wird auch als \hat{c} -Achse bezeichnet. Die Bindungslänge b wird auf die Gitterkonstante c normiert und definiert so den u -Parameter, die dritte charakteristische Größe von Wurtzitgittern – neben den Gitterkonstanten a in der Ebene und c senkrecht dazu.

Aus dieser Konfiguration der Gitteratome ergibt sich eine für die hier angewendete Messmethode PAC einzigartige Situation. Die Atome des Gitters befinden sich nicht in einer kubisch symmetrischen Umgebung. Dadurch können an den Atompositionen intrinsische, d.h. gitterinduzierte elektrische Feldgradienten auftreten, die mit einem geeigneten Sondenkern gemessen werden können (siehe Kapitel 3).

GaN besitzt eine große, direkte Bandlücke mit 3,4 eV. Es ist intrinsisch n -leitend. Eine p -Dotierung ist aufgrund von Passivierungseffekten an den eingebrachten Akzeptoren schwierig [NAKA 97]. Dennoch sind in den letzten Jahren viele kommerzielle Produkte auf dem Markt erschienen, die auf der Basis dieses Materials arbeiten. Es handelt sich dabei vor allem um optoelektronische Bauteile wie LEDs und Halbleiterlaser. GaN-Produkte haben sich trotz hoher Dichten an Kristalldefekten als zuverlässig erwiesen.

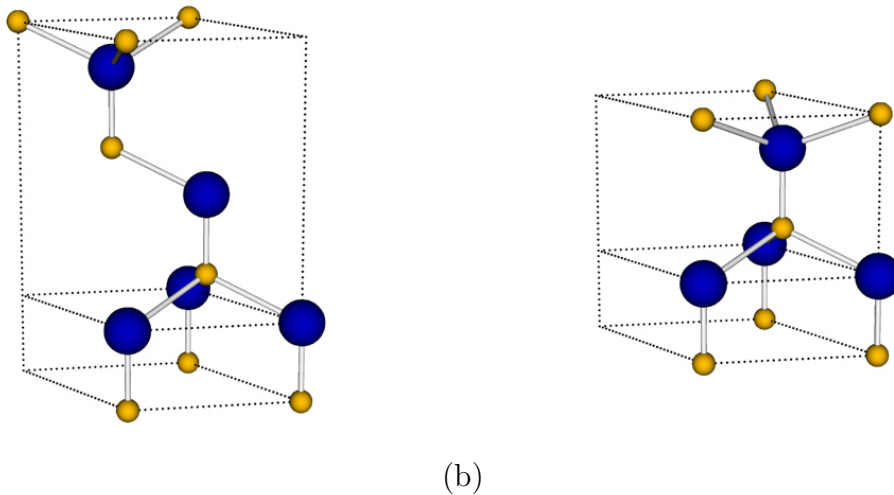


Abbildung 2.3: (a) Die chemische Verbindung ZnS heißt Zinkblende. In der Kristallographie bezeichnet sie auch die Kristallstruktur dieser Verbindung. Es handelt sich dabei um zwei kubisch flächenzentrierte Untergitter, die um jeweils ein Viertel der Länge der kubischen Einheitszelle gegeneinander verschoben sind. Häufig wird diese Gitterstruktur auch mit B3 bezeichnet. Die Abfolge der Atomlagen lautet *ABCABC*. (b) Diese B3-Struktur ist stark mit der Wurtzitstruktur (B4) verwandt, die eine hexagonale Grundstruktur besitzt. Die Lagenfolge ist hier *ABAB*.

2.2 Das Material ZnO

Zinkoxid ist bereits seit einigen Jahrzehnten als II-VI-Halbleiter bekannt. Die direkte Bandlücke beträgt in etwa 3,35 eV. Sie ist damit nur geringfügig kleiner als die von GaN. Es ist heute möglich ZnO-Kristalle von sehr guter Qualität mit unterschiedlichen Verfahren herzustellen. Am weitesten verbreitet ist jedoch das hydrothermale Verfahren (vgl. Abschnitt 2.3.2). Im Ganzen kann ZnO bei relativ geringen Temperaturen gewachsen werden (um 873 K). Dabei kristallisiert es vorwiegend in zwei verwandten Strukturen. Am weitesten verbreitet und am stabilsten ist die Wurtzitphase (B4). Daneben kann auch die Zinkblendenstruktur (B3) bei Raumtemperatur stabilisiert werden [ASHR 00]. Hierfür wird ein kubisches Substrat benötigt. Die beiden Kristallgitter sind in Abbildung 2.3 dargestellt.

Diese zwei Gitterstrukturen unterscheiden sich lediglich in der Reihenfolge, in der die Atomlagen gestapelt werden. Die ersten beiden Lagen können nur auf eine Weise relativ zueinander aufgeschichtet werden. Diese Reihenfolge wird mit *AB* gekennzeichnet. Die dritte Lage *C* kann nun entweder wieder wie die Lage *A* oder um 60° zu ihr gedreht gestapelt werden. Im ersten Fall entsteht das Wurtzitgitter mit der Reihenfolge *ABAB*, im zweiten Fall ergibt sich die Struktur der Zinkblende mit der Reihenfolge *ABCABC*.

Unter hohem äußeren Druck kann eine kubisch flächenzentrierte Konfiguration (B1) erzielt werden. Bei Raumtemperatur liegt die Schwelle bei rund 10 GPa und nimmt

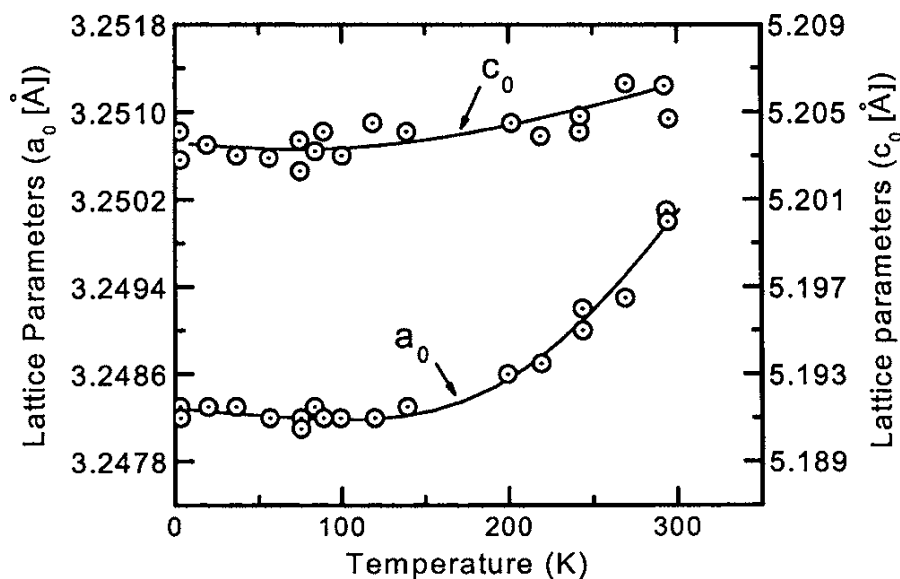


Abbildung 2.4: Die Gitterparameter c und a von wurtzitischem ZnO zeigen eine unterschiedlich stark ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Das c/a -Verhältnis nimmt zu höheren Temperaturen hin ab. [REEB 70]

zu höheren Temperaturen auf rund 6 GPa ab. Diese Phase wächst allerdings mit einer geringen Geschwindigkeit, so dass bisher keine reinen Kristalle in der B1-Struktur hergestellt werden konnten. Bei nachlassendem Druck wandelt sich diese Phase wieder in die wurtzitische B4-Phase um, wobei auch dieser Vorgang ähnlich langsam abläuft. [BATE 62, DECR 00]

Die B1-Struktur, die beispielsweise bei NaCl vorliegt, unterscheidet sich von der Struktur der Zinkblende insbesondere durch die Koordinationszahl der Atome und der Bindungswinkel. Die Atome besitzen Bindungen zu sechs nächsten Nachbarn und die sonst vorliegende sp^3 -Hybridisierung der Elektronenorbitale wird aufgebrochen. Daher ist dieses Kristallgitter für ZnO energetisch deutlich ungünstiger.

Der allgemeine Stand der ZnO-Forschung im Jahr 2005 wird von Ü. Özgür et al. zusammenfassend beschrieben [OEZG 05]. Die Wurtzitphase besitzt demnach mit $c = 0,5206(1)$ nm und $a = 0,3249(1)$ nm ein mittleres c/a -Verhältnis von $1,602(1)$. Die Länge der Zn–O-Bindung entlang der $\langle 0001 \rangle$ -Achse beträgt $u = 38,2(1)\%$ der entsprechenden Gitterkonstante c . Das c/a -Achsenverhältnis weicht nur leicht von dem der idealen Wurtzitstruktur mit $\sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633$ ab, für die auch u durch $37,5\%$ von c gegeben ist. Diese geringen Abweichungen von der Idealstruktur reichen in der Regel bereits aus, um messbare elektrische Feldgradienten an den Orten der verschiedenen Atome zu erzeugen. Die Gitterkonstante von ZnO in Zinkblendenform B3 ist mit $0,443(6)$ nm deutlich verschieden.

In beiden Fällen kann eine Abhängigkeit der Gitterparameter von der Temperatur festgestellt werden. Während für die Wurtzitphase experimentelle Werte [REEB 70] bekannt

sind, gibt es für die Zinkblendenphase bisher nur theoretische Berechnungen [AOUM 03]. Die Temperaturabhängigkeit der c - und a -Parameter von ZnO in der Wurtzitphase ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Messwerte für Temperaturen oberhalb Raumtemperatur existieren ebenfalls [BEAL 57, KHAN 68]. Die Steigung der jeweiligen Kurven ist bei Raumtemperatur deutlich größer als bei tiefen Temperaturen. Die Veränderungen bei c bleiben im ganzen jedoch relativ gering. Insgesamt ergibt sich daraus ein c/a -Verhältnis von 1,6019 bei Raumtemperatur und 1,6026 bei tiefen Temperaturen. Dies entspricht einer Veränderung von ca. 0,04 % für rund 300 K und ist somit sehr klein. Für die Zinkblendenstruktur ergeben theoretische Rechnungen einen thermischen Expansionskoeffizienten von $\alpha = 1,24 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Undotiertes ZnO ist, wie GaN, in seiner Wurtzitform n -leitend. Es wird vermutet, dass intrinsisch vorhandene Defekte dafür verantwortlich sind. Die häufigsten Gitterdefekte in ZnO sind nulldimensional, dazu zählen Zink auf Sauerstoff-Plätzen (Zn_O), Zink auf Zwischengitterplätzen (Zn_I) sowie Sauerstoff-Leerstellen (V_O) (Referenz 146, [OEZG 05]). In der Literatur wird ebenfalls der mögliche Einfluss von Protonen diskutiert [WALL 00]. Diese gelangen als Wasserstoff meist schon bei der Herstellung von ZnO-Kristallen mit ins Gitter.

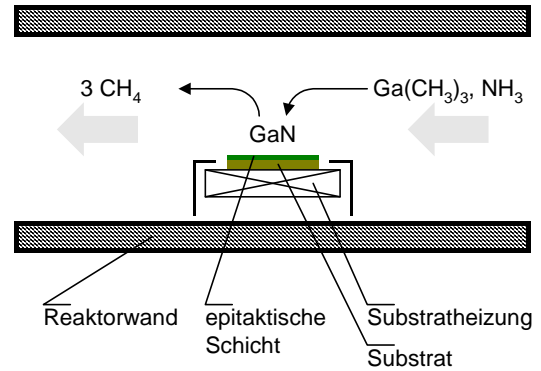
2.3 Herstellungsverfahren

Bei der Herstellung von Kristallen muss zwischen Verfahren unterschieden werden, bei denen vergleichsweise große Einkristallvolumen (*bulk*) gezüchtet und bei denen einkristalline Schichten auf geeignete Substrate aufgebracht werden. Bekannte Beispiele für Verfahren zur Herstellung von großen Einkristallen sind das *Czochralski*-Verfahren oder das hydrothermale Wachstum. Dem gegenüber stehen Verfahren zum Wachsen von epitaktischen Schichten wie *MBE* (*molecular beam epitaxy*) oder *CVD* (*chemical vapour deposition*) in verschiedenen Varianten. Insbesondere letztere Methode hat sich in Form von *MOCVD* (*metal organic chemical vapour deposition*) wegen der hohen Qualität der hergestellten Filme und der einfacheren Handhabung in der Industrie durchgesetzt. Weniger verbreitet ist *HVPE* (*halide vapour phase epitaxy*), bei der Schichten aus Ammoniak und Metallhaliden auf einem geheizten Substrat abgeschieden werden.

Ein grundsätzliches Problem beim Wachstum epitaktischer Schichten auf einem Substrat stellt die Fehlanpassung der beiden Gitter an der Grenzschicht dar. Stark unterschiedliche Gitterkonstanten oder -strukturen führen zu Verspannungen im Bereich der Grenzschicht. Diese werden mittels Fehlstellen und Versetzungen mit zunehmendem Abstand von der Grenzschicht abgebaut. Dadurch steigt die Defektkonzentration in diesem Bereich stark an. Die gewachsene Schicht muss zum einen auf dem Substrat haften. Die Wahl des Substrates muss aber auch diese Fehlanpassung minimieren, um beispielsweise ein Abplatzen der epitaktischen Schicht zu vermeiden.

Das hier untersuchte GaN befindet sich als epitaktische Schicht auf einem Saphirsubstrat. Beide Gitter besitzen eine hexagonale Grundstruktur und die Gitterfehlanpassung beträgt rund 13 %. Die Schichten wurden mittels *MOCVD*-Verfahren hergestellt (siehe Abschnitt 2.3.1). Einen Überblick über die Eigenschaften der verwendeten GaN-Proben

Abbildung 2.5: Das Substrat wird im *MOCVD*-Reaktor stark erhitzt. Dadurch zersetzen sich die organischen Gase, die darüber strömen. Das gewünschte Reaktionsprodukt schlägt sich sodann auf dem Substrat nieder.



findet sich in Tabelle 6.1. Die Herstellung von freistehendem GaN ist erst seit kurzem möglich: Sie ist außerordentlich aufwändig [TDI]. Konventionelle Verfahren funktionieren nicht, weil GaN bereits bei Temperaturen dissoziiert, die deutlich niedriger liegen als dessen Schmelzpunkt.

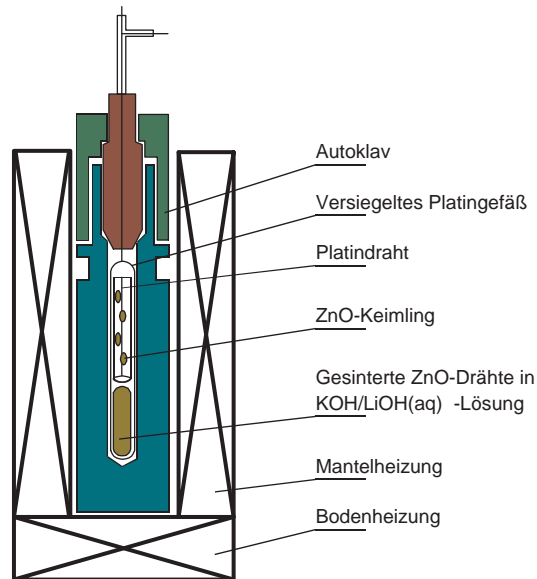
Das verwendete einkristalline ZnO-Probenmaterial ist hingegen freistehend. Drei Produktionsmethoden decken den Großteil des Marktes dafür ab. Bei der *vapour transport*-Methode wird ein horizontales Rohr verwendet, das an einem Ende geschlossen ist und am anderen Ende eine kleine Öffnung besitzt. Das Rohr wird am geschlossenen Ende mit ZnO-Pulver beladen und dort stark erhitzt. Mit einem Transportgas wird ZnO am kühleren Ende des Rohres an einem Impfkristall abgeschieden. Es kann aber auch ein Verfahren angewendet werden, das dem von *Czochralski* ähnlich ist. Der Kristall wird dabei in einem geschlossenen Gefäß unter hohem Druck langsam aus einer Schmelze gezogen. Als dritte Möglichkeit kann das hydrothermale Verfahren angewendet werden, das ebenfalls unter hohem Druck stattfindet (siehe Abschnitt 2.3.2).

2.3.1 MOCVD

Das *MOCVD* Verfahren ist ein chemisches Verfahren, das mit Hilfe von starken Temperaturgradienten arbeitet. Das Substrat befindet sich in einem chemischen Reaktor, in den die gewünschten Elemente in Form von organischen Gasen eingeleitet werden (vgl. Abbildung 2.5). Für die Synthese von GaN werden meist Trimethylgallium ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$) und Ammoniak (NH_3) eingesetzt. Auf dem heißen Substrat dissoziieren solche Gase schnell und die gewünschte Verbindung schlägt sich auf der Oberfläche nieder. Da die Substrattemperatur sogar noch deutlich unter der Schmelztemperatur liegt, bildet sich mit der Zeit eine im Idealfall gleichmäßige Schicht.

Für die Erzeugung von gleichmäßigen Schichten müssen Reaktorgeometrie und Substrattemperatur optimiert werden. Die genaue Kontrolle der Gasflüsse ist ebenfalls notwendig, um die gewünschte Stöchiometrie zu erhalten. Um die Ebenheit der Schichten zu verbessern, kann es beispielsweise sinnvoll sein, das Substrat im Reaktor rotieren zu lassen.

Abbildung 2.6: Für das hydrothermale Wachstum von ZnO-Kristallen werden kleine Impfkristalle an einem Platindraht über einer ZnO-Lösung angebracht. Der Prozess findet unter hohem Druck in einem versiegelten Platingefäß statt, das sich wiederum in einem Autoklaven befindet. Für ein optimales Kristallwachstum werden in dem Platingefäß zwei Zonen mit unterschiedlichen Temperaturen erzeugt.



2.3.2 Hydrothermales Wachstum

Das hydrothermale Wachstum von ZnO-Kristallen ist eine weit verbreitete Methode. Es wurde ursprünglich zur Herstellung von Quarz verwendet und empfindet dessen natürlichen Herstellungsprozess nach. Die Besonderheit dieses Verfahrens liegt darin, dass damit Verbindungen bei Temperaturen synthetisiert werden können, die deutlich unter deren Schmelzpunkt liegen.

Für die Herstellung von ZnO werden einkristalline Impfkristalle an einem Platindraht in einem Autoklaven unter einem Druck von bis zu 100 MPa und einer Temperatur von 573 bis 673 K aufgehängt. Eine solche Kristallzuchtanlage ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Die Nährstoffe für das Kristallwachstum liefert eine wässrige Lösung aus gesintertem ZnO sowie Kalium- und Lithiumhydroxid. Dadurch ist die Kontamination des fertigen Kristalls mit Lithium und Kalium höher als bei anderen Methoden. Die Wachstumsgeschwindigkeit liegt bei rund zwei Wochen für einen 10 mm Kristall.

3 PAC

3.1 Die Hyperfeinwechselwirkung

Die Hyperfeinwechselwirkung beschreibt das Zusammenspiel von Kernspin und Kernmomenten mit elektrischen und magnetischen Feldern im allgemeinen. Die Ursache dieser Felder kann sehr vielfältig sein. Sie können beispielsweise durch nicht abgeschlossene Elektronenschalen des selben Kerns verursacht werden. Abgesehen von starken elektrischen Feldgradienten sind die unabgeschlossenen $4f$ -Elektronenschalen von Lanthaniden auch dafür bekannt, große magnetische Felder zu verursachen. An das Atom angelagerte Defekte verursachen in der Regel ebenfalls deutlich messbare elektrische Feldgradienten. Diese Defekte können von sehr verschiedener Natur sein. In Frage kommen Leerstellen, Zwischengitteratome, Fremdatome oder Versetzungen. Kavitäten wirken wie innere Oberflächen in der Probe [BART 02]. Die von Defekten verursachten elektrischen Felder sind meist stark lokalisiert. Die Auswirkungen sind bereits bei Abständen von einigen Bindungslängen deutlich abgeschwächt. Im Gegensatz dazu weisen die elektrischen Feldgradienten, die von Kristallstrukturen mit nicht-kubischer Symmetrie^{a)} erzeugt werden, eine Periodizität auf und verschwinden somit nicht. Es ist ebenfalls möglich, messbare magnetische Felder von außen anzulegen. Im elektrischen Fall ist dies schwieriger, da es bei großen elektrischen Feldstärken zu Überschlügen kommt. Dafür können elektrische Feldgradienten relativ leicht durch die mechanische Verzerrung der Einheitszelle induziert werden.

Das magnetische Kerndipolmoment

Der Drehimpuls \vec{I} eines Kerns ist über den sogenannten g -Faktor und das Kernmagneton μ_K mit seinem magnetischen Moment $\vec{\mu}$ verbunden:

$$\vec{\mu} = g \cdot \mu_K \cdot \vec{I}. \quad (3.1)$$

Tritt der Kern über sein magnetisches Moment mit einem Magnetfeld in Wechselwirkung, so gilt für die Energie

$$E_{\text{mag}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}. \quad (3.2)$$

Aus der Störungstheorie folgt hieraus die Aufhebung der m -Entartung der Energieniveaus für den betroffenen Kern. Und zwar ist die Aufspaltung direkt proportional zum Magnetfeld, das am Kernort vorliegt. Die Orientierung eines starken Magnetfelds definiert in diesem System eine Vorzugsrichtung.

^{a)}Perfekte *hdp*-Gitter erzeugen ebenfalls keinen elektrischen Feldgradienten.

Das elektrische Kernquadrupolmoment

Das klassische elektrische Quadrupolmoment einer allgemeinen Ladungsverteilung $\varrho(\vec{r})$ ist gegeben durch

$$Q = \frac{1}{e} \int (3z^2 - r^2) \cdot \varrho(\vec{r}) \, d^3r. \quad (3.3)$$

Es beschreibt die Abweichung der Ladungsverteilung von einer sphärisch symmetrischen Verteilung. Q wird typischerweise in *barn* angegeben. Es gilt $1 \text{ b} = 10^{-28} \text{ m}^2$. Das Quadrupolmoment ist nach der Kernladung q der nächsthöhere Term in der Reihenentwicklung. Diese Gleichung lässt sich ebenfalls als Reihe nach den einzelnen Multipolmomenten entwickeln. Aus Gründen der Parität existieren nur gerade elektrische Momente. Für die Wechselwirkungsenergie gilt [SCHA 97]

$$E_{\text{el}} = \int \varrho(\vec{r}) \cdot \Phi(\vec{r}) \, d^3r. \quad (3.4)$$

Hierbei ist $\Phi(\vec{r})$ das von den umgebenden Ladungen erzeugte elektrische Potential. Da für die Wechselwirkung mit dem Quadrupolmoment nur Ladungen in Frage kommen, die außerhalb des Kerns liegen, ist das elektrische Feld E , das sich vom elektrischen Potential Φ ableitet, divergenzfrei [MAYE 94]. Die Wechselwirkungsenergie vereinfacht sich dann zu

$$E_{\text{el}} = \sum_{i,j} V_{ij} Q_{ij}, \quad V_{ij} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_j}. \quad (3.5)$$

Hierbei beschreibt V_{ij} den elektrischen Feldgradienten am Kernort und Q_{ij} das Quadrupolmoment als Tensoren zweiter Stufe.

3.2 Der γ -Zerfall von Kernen

Kerne zerfallen aus angeregten Zuständen in energetisch günstigere Niveaus unter anderem durch Emission von γ -Quanten. Aber auch die Emission von massiven Teilchen ist möglich. Die Kerne durchlaufen bei der Abregung Kernniveaus, die durch eine Anzahl von verschiedenen charakteristischen Eigenschaften beschrieben werden. Zu den wichtigsten Eigenschaften zählen die Energie E_i , die Lebensdauer τ_i , der Drehimpuls \vec{I}_i und die Parität π_i . Der Spin des Kerns koppelt mit den am Kernort vorliegenden elektrischen und magnetischen Feldern. Diese Felder können eine Vorzugsrichtung im quantenmechanischen Sinn definieren.

Ist im betrachteten System eine Vorzugsachse ausgezeichnet, so kann der Drehimpuls durch seinen Betrag I_i und seine Komponente in Richtung dieser Vorzugsachse m_i beschrieben werden. Es ist üblich diese Richtung als z -Achse zu bezeichnen. Der Kern zerfällt nun unter Aussendung eines γ -Quants $(E, \vec{\ell}, \pi)$ in einen energetisch günstigeren Zustand mit den Eigenschaften E_f, I_f, m_f und π_f .

Für den Zerfall gelten die Erhaltungssätze für Energie, Impuls, Drehimpuls und Parität. Von besonderem Interesse ist hier die Drehimpulserhaltung. Für die Drehimpulse gilt

$$\vec{I}_i = \vec{I}_f + \vec{\ell}. \quad (3.6)$$

Da Drehimpulse als quantenmechanische Größen beschrieben werden müssen, ist die Orientierung von \vec{I}_i zu \vec{I}_f nicht beliebig. Atomkerne sind quantenmechanische, gebundene Systeme. Dadurch sind ihre Energieeigenzustände und die Werte für den Betrag des Drehimpuls I diskret. Die quantenmechanische Addition von Drehimpulsen liefert für den Betrag von $\vec{\ell}$ die Auswahlregel

$$\ell = |I_i - I_f|, \dots, I_i + I_f. \quad (3.7)$$

Die Forderung nach Drehimpuls- und Paritätserhaltung legt für die mathematische Beschreibung des γ -Quants die Wahl von elektrischen und magnetischen Multipolfeldern nahe. Sie zeichnen sich sowohl durch eine definierte Parität als auch durch einen definierten Drehimpuls aus.

Die Multipolfelder $E\ell$ bzw. $M\ell$ lösen die Maxwellgleichungen im quellenfreien Raum und sind gleichzeitig Eigenfunktionen des quantenmechanischen Drehimpulsoperators \vec{L} . Sie werden nach ihrer Ordnung ℓ klassifiziert und entsprechen den Feldern, die von schwingenden, elektrischen oder magnetischen, klassischen 2^ℓ -Polen erzeugt werden. Die Parität der Felder ist durch $(-1)^\ell$ für elektrische und durch $(-1)^{\ell+1}$ für magnetische Strahlung gegeben. Bei Kernzerfällen sind meistens Übergänge verschiedener Ordnung möglich. Es sind jedoch prinzipiell Übergänge niedriger Ordnung sowie bei gleicher Ordnung elektrische Übergänge bevorzugt [MAYE 94].

Ausgehend vom *Poynting*-Vektor $\vec{S} = \mu_0^{-1} \cdot (\vec{E} \times \vec{B})$ lässt sich die Ausstrahlungscharakteristik eines Multipolfeldes berechnen. Es gilt mit Hilfe der *Legendre*-Polynome $\mathcal{P}_k(\cos \theta)$

$$F_{\ell m}(\theta) = \sum_{\substack{k=0, \\ k \text{ gerade}}}^{2\ell} \frac{2\ell+1}{4\pi} (2k+1) \begin{pmatrix} \ell & \ell & k \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & \ell & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \mathcal{P}_k(\cos \theta). \quad (3.8)$$

Die normierte Winkelverteilung $F_{\ell m}(\theta)$ ist für elektrische und magnetische Multipolfelder gleicher Ordnung identisch. Sie hängt nur von der Ordnung oder dem Drehimpuls ℓ , seiner z -Komponente m und dem Winkel zur z -Achse θ ab. Eine Unterscheidung kann lediglich durch Messung der Polarisation σ erfolgen, die hier jedoch nicht gemessen werden kann. Einige Beispiele für die Winkelverteilung in z -Richtung orientierter Kerne sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

Die $F_{\ell m}$ haben einige besondere Eigenschaften (vgl. [SCHA 97]). Sie sind grundsätzlich symmetrisch in m und spiegelsymmetrisch in der x - y -Ebene. Auch gilt beispielsweise

$$\sum_{m=-\ell}^{+\ell} F_{\ell m}(\theta) = 1. \quad (3.9)$$

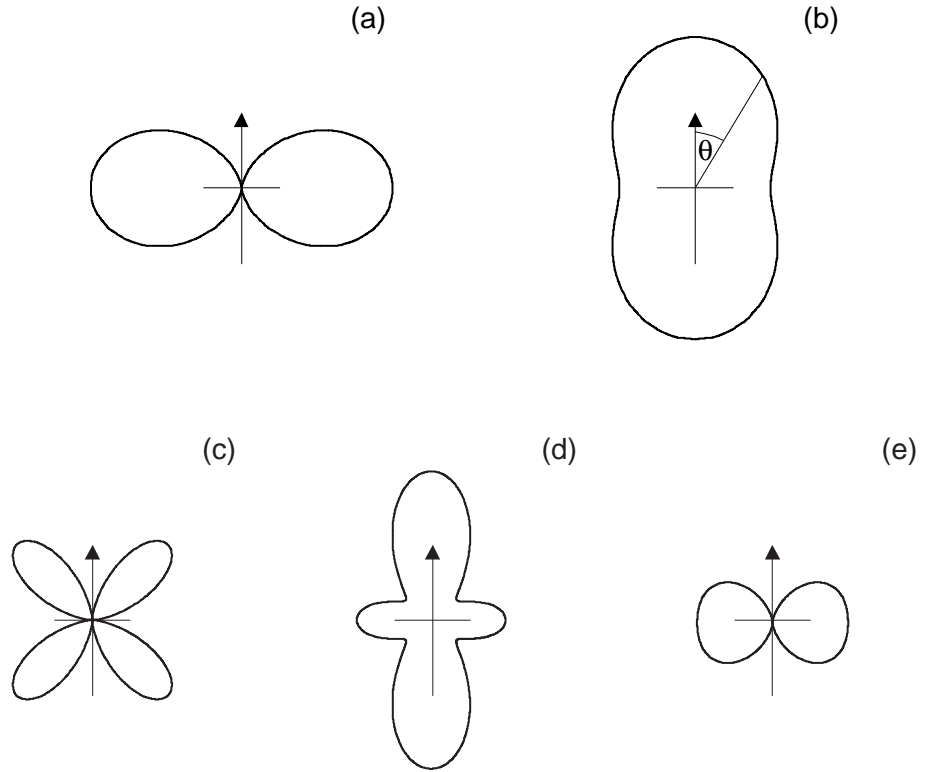


Abbildung 3.1: Winkelverteilung von γ -Strahlung für orientierte Kerne (oben Dipolstrahlung ($\ell = 1$), unten Quadrupolstrahlung ($\ell = 2$)): (a) $m = 0$, (b) $m = \pm 1$, (c) $m = 0$, (d) $m = \pm 1$, (e) $m = \pm 2$. [RUSK 01]

Es handelt sich dabei um die sogenannte Isotropiebedingung. Sind in einem Ensemble zerfallender Kerne alle m -Unterzustände gleichmäßig besetzt, ist keine Winkelabhängigkeit der Strahlung zu erkennen, sie ist isotrop. Um eine Anisotropie beobachten zu können, muss also zunächst auf eine geeignete Art und Weise entweder eine ungleichmäßige Besetzung dieser Zustände erreicht werden (z.B. Kernorientierung, *nuclear orientation*), oder es muss eine Selektion von Kernen in bestimmten Besetzungszuständen stattfinden. Eine Möglichkeit ist die Winkelkorrelation, die in den nächsten Abschnitten vorgestellt wird.

3.3 Die Wechselwirkung von Photonen mit Materie

Im Rahmen der hier eingesetzten Messtechnik wird γ -Strahlung vornehmlich über zwei verschiedene Wechselwirkungsprozesse nachgewiesen. Im Bereich niedriger γ -Energie tritt hauptsächlich der Photoeffekt ein. Dies ist typischerweise bis zu einer Energie von etwa 200 keV der Fall, ist aber sehr stark vom eingesetzten Detektionsmaterial abhängig. Für höhere Energien findet vor allem *Compton*-Effekt statt (Abschnitt 5.2.1).

3.3.1 Der Photoeffekt

Beim Photoeffekt überträgt das γ -Quant seine gesamte Energie auf ein gebundenes Elektron und wird dabei vernichtet. Um das Elektron aus dem Atom herauszulösen, muss zunächst die Bindungsenergie des Elektrons E_B überwunden werden. Die restliche Energie wird als kinetische Energie $E_{e,kin}$ auf das Elektron übertragen. Es gilt

$$E_{e,kin} = E_\gamma - E_B. \quad (3.10)$$

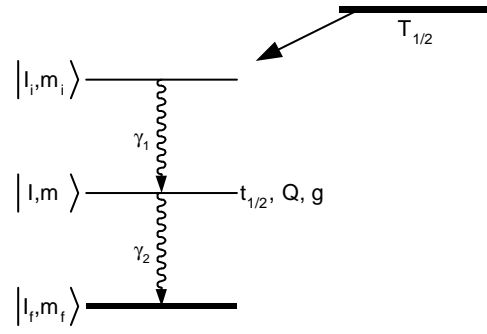
Photoeffekt findet bevorzugt an kernnahen Elektronen statt (K - und L -Schale). Diese sind besonders stark an den Kern gebunden, so dass die Atomhülle nach einer Wechselwirkung typischerweise hoch angeregt ist. Die Abregung findet dann schrittweise über die Emission von *Röntgen*-Quanten und/oder *Auger*-Elektronen statt, die als Fluoreszenzeffekte nachgewiesen werden können. Bei den hier eingesetzten Szintillationskristallen wird diese Strahlung praktisch komplett reabsorbiert, weil der Nachweisquerschnitt sehr hoch ist und die Kristalle groß. Hinzu kommt, dass diese Prozesse sehr schnell stattfinden, wodurch sie zeitlich gesehen nicht mehr voneinander getrennt wahrgenommen werden können.

Der Photoeffekt ist stark energieabhängig. Mit zunehmender γ -Energie nimmt der Wirkungsquerschnitt σ_{Photo} deutlich ab. Es gilt näherungsweise

$$\sigma_{\text{Photo}} \propto E_\gamma^{-3,5} \cdot Z^5. \quad (3.11)$$

Aus diesem Zusammenhang geht ebenfalls hervor, dass Materialien mit großer Kernladungszahl Z den Photoeffekt begünstigen.

Abbildung 3.2: Schematische Darstellung einer allgemeinen γ - γ -Kaskade wie sie für Winkelkorrelationsmessungen benötigt wird. Das Mutterisotop bevölkert bei seinem Zerfall angeregte Zustände im Tochterisotop, das sich anschließend über eine Kaskade von γ -Quanten abregt. Die Sondenkerne werden zwar in Form des Mutterisotops in das Wirtsgitter eingebracht, die eigentliche Messung findet jedoch durch den Tochterkern statt.



3.4 γ - γ -Winkelkorrelation

Eine ausführliche Beschreibung der theoretischen Grundlagen der allgemeinen γ - γ -Winkelkorrelation ist sehr kompliziert und umfangreich. Daher muss in diesem Rahmen auf eine komplette Darstellung verzichtet werden. Eine ausführlichere Beschreibung findet sich in der Literatur. [FRAU 65, BUTZ 89, SCHA 97]

3.4.1 Ungestörte Winkelkorrelation

Für γ - γ -Winkelkorrelationsmessungen wird ein angeregter Kern benötigt, der über eine γ - γ -Kaskade in seinen Grundzustand zerfällt. Unter Winkelkorrelation versteht man, dass – bedingt durch die Erhaltungssätze der Physik – die Verteilung der Winkel zwischen den zwei γ -Quanten der Kaskade nicht beliebig ist. Der allgemeine Fall einer solchen Kaskade ist in Abbildung 3.2 mit den wichtigsten Größen skizziert.

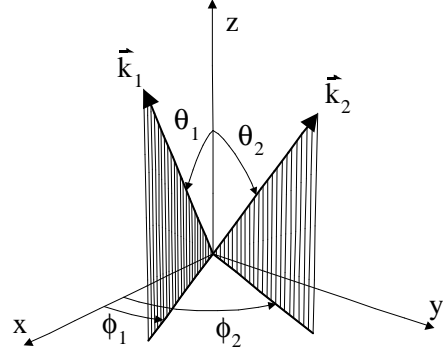
Der Anfangszustand $|I_i, m_i\rangle^b$ zerfällt hierbei über ein Zwischenniveau $|I_v, m_v\rangle$ in den End- oder Grundzustand $|I_f, m_f\rangle$. Dabei werden zwei γ -Quanten ausgesandt. Das erste γ_1 wird isotrop ausgestrahlt. Durch dessen Nachweis in einer bestimmten Richtung \vec{k}_1 wird eine ungleiche Bevölkering der m -Unterzustände des Zwischenniveaus erzeugt. Somit erfolgt die Emission des γ_2 bei koinzidenter Messung anisotrop. Die Wahrscheinlichkeit γ_2 in der Richtung \vec{k}_2 oder unter einem Winkel θ nachzuweisen, wird durch die Winkelkorrelationsfunktion $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2)$ bzw. $W(\theta)$ beschrieben.

Ausgehend von den einzelnen Übergangsamplituden $\langle m_v | \mathcal{H}_1 | m_i \rangle$ und $\langle m_f | \mathcal{H}_2 | m_v \rangle$ lässt sich zunächst die Winkelverteilung für einen Übergang von m_i nach m_f berechnen:

$$W_{m_i m_f}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \left| \sum_{m_v} \langle m_f | \mathcal{H}_2 | m_v \rangle \langle m_v | \mathcal{H}_1 | m_i \rangle \right|^2. \quad (3.12)$$

^{b)}Da die Beträge der Drehimpulse für ein gegebenes Zerfallsschema eindeutig festgelegt sind, werden sie in der Notation häufig weggelassen.

Abbildung 3.3: Darstellung der verwendeten Winkel zur Beschreibung der Ausbreitungsrichtungen \vec{k}_1 und \vec{k}_2 der γ -Quanten bei Winkelkorrelationsexperimenten.



Die Polarisation der γ -Quanten spielt hier keine Rolle und kann vernachlässigt werden. Damit lässt sich die Winkelkorrelationsfunktion als Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten über alle Anfangs- und Endzustände schreiben.

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \sum_{m_i, m_f} W_{m_i m_f}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \sum_{m_i, m_f} \left| \sum_{m_v} \langle m_f | \mathcal{H}_2 | m_v \rangle \langle m_v | \mathcal{H}_1 | m_i \rangle \right|^2 \quad (3.13)$$

Diese Funktion beschreibt die Wahrscheinlichkeit γ_2 in Richtung \vec{k}_2 zu beobachten, wenn γ_1 in Richtung \vec{k}_1 detektiert wurde.

3.4.2 Gestörte Winkelkorrelation (PAC)

Erfährt der Kern während der Lebensdauer seines Zwischenzustandes eine Wechselwirkung, ist die Winkelkorrelation gestört. Wir beschreiben diese Störung mittels eines Zeitentwicklungsoperators $\Lambda(t)$. Es handelt sich dabei um elektrische und/oder magnetische Felder, die eine zeitabhängige Umbesetzung der m -Unterzustände des Zwischenniveaus zur Folge haben. Wir müssen deswegen in den Gleichungen (3.12) und (3.13) folgende Ersetzung durchführen:

$$|m_v\rangle \longrightarrow \Lambda(t) |m_v\rangle = \sum_{m_w} |m_w\rangle \langle m_w | \Lambda(t) | m_v \rangle .$$

Wir erhalten durch Einsetzen

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{m_i, m_f} \left| \sum_{m_v, m_w} \langle m_f | \mathcal{H}_2 | m_w \rangle \langle m_w | \Lambda(t) | m_v \rangle \langle m_v | \mathcal{H}_1 | m_i \rangle \right|^2 .$$

Nach Frauenfelder [FRAU 65] lässt sich dies schreiben als

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{\substack{k_1, k_2, \\ N_1, N_2}} A_{k_1}(1) A_{k_2}(2) G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) \frac{1}{\sqrt{(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)}} \cdot \dots \\ \cdot Y_{k_1}^{N_1*}(\Omega_1) Y_{k_2}^{N_2}(\Omega_2). \quad (3.14)$$

Für die Indizes gelten die Nebenbedingungen $k_i \leq \min\{2I, \ell_i + \ell'_i\}$, k_i gerade und $|N_i| \leq k_i$. $Y_k^N(\Omega)$ sind die Kugelflächenfunktionen. Die Faktoren $A_{k_i}(1) \cdot A_{k_j}(2)$ werden häufig zu A_{ij} zusammengefasst und sind die Anisotropiekoeffizienten des betrachteten Übergangs. $G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)$ ist der Störfaktor oder die Störfunktion:

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{\substack{m_v, m_w \\ m'_v, m'_w}} (-1)^{2I+m_v+m_w} \sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)} \cdot \dots \quad (3.15)$$

$$\cdot \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m'_v & -m_v & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m'_w & -m_w & N_2 \end{pmatrix} \langle m_w | \Lambda(t) | m_v \rangle \langle m'_w | \Lambda(t) | m'_v \rangle^*.$$

Er beinhaltet die gesamte Information über die äußere Störung des Systems und kann für einige Spezialfälle berechnet werden. Ein Beispiel ist die Wechselwirkung des magnetischen Moments $\vec{\mu}$ des Sondenkerns im Zwischenzustand mit dem Magnetfeld des Wirtsgitters \vec{B}_{HF} am Sondenplatz.

3.4.3 Elektrische Hyperfeinwechselwirkung

In Gleichung (3.5) wird der elektrische Feldgradient V_{ij} als allgemeiner Tensor zweiter Stufe definiert. Da für den elektrischen Feldgradienten (EFG) nur Ladungsverteilungen mit berücksichtigt werden, die nicht sphärisch symmetrisch sind, tragen keine Ladungen am Kernort bei. Dies schließt beispielsweise s -Elektronen aus. Mathematisch wird dies dadurch beschrieben, dass V_{ij} keine Spur hat.

$$\sum_i V_{ii} = 0 \quad (\text{Poisson-Gleichung}) \quad (3.16)$$

Dies impliziert, dass der Tensor durch Hauptachsentransformation diagonalisiert werden kann. Es ist üblich, die Hauptachsen so zu legen, dass

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|.$$

Aufgrund der *Poisson*-Gleichung (3.16) besitzt der Tensor des EFG nur zwei Freiheitsgrade: die Hauptkomponente V_{zz} und den sogenannten Asymmetrieparameter η

$$\eta := \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}.$$

Außerdem gilt $\eta \in [0; 1]$. Für axialsymmetrische Fälle sind V_{xx} und V_{yy} gleich und η verschwindet. Der Asymmetrieparameter beschreibt also die Abweichung des EFG von der idealen Axialsymmetrie. Sind die drei Hauptachsen x , y und z äquivalent, muss der EFG verschwinden. Dies ist zum Beispiel bei sphärischen Ladungsverteilungen, aber auch bei kubischer Kristallsymmetrie der Fall. Die Hauptkomponente V_{zz} nimmt in Festkörpern typischerweise Werte zwischen 10^{16} und 10^{18} Vcm^{-2} an.

Wir betrachten den Zeitentwicklungsoperator $\Lambda(t)$ aus Gleichung (3.15). Es gilt

$$\langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle = \langle m_b | e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t} | m_a \rangle. \quad (3.17)$$

Der *Hamilton*-Operator \mathcal{H} beschreibt die Störung des Systems durch äußere Felder im allgemeinen. Für den axialsymmetrischen Fall der elektrischen Quadrupolwechselwirkung ist der *Hamilton*-Operator gegeben durch

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e_c Q V_{zz}}{4I(2I-1)} \cdot \left[3\hat{m}^2 - \hat{I}(\hat{I}+1) \right]. \quad (3.18)$$

Wird die z -Achse als Quantisierungsachse für m so gewählt, dass das betrachtete System in der x - y -Ebene axialsymmetrisch ist, ist der *Hamilton*-Operator bereits diagonal und es folgt für die Energieeigenwerte nach [SCHA 97]

$$E_{Q,m} = \frac{e_c Q V_{zz}}{4I(2I-1)} \cdot \left[3m^2 - I(I+1) \right]. \quad (3.19)$$

Damit lässt sich die Energieaufspaltung zwischen zwei Unterniveaus m und m' angeben als

$$E_{Q,m} - E_{Q,m'} = 3 \frac{e_c Q V_{zz}}{4I(2I-1)} \cdot |m^2 - m'^2| =: 3 |m^2 - m'^2| \hbar \omega_Q. \quad (3.20)$$

Der Übersichtlichkeit wegen wird die Quadrupolfrequenz ω_Q eingeführt. Sie wird definiert als

$$\omega_Q := \frac{e_c Q V_{zz}}{4I(2I-1) \hbar}. \quad (3.21)$$

Die Energieaufspaltung der m -Unterniveaus ist demnach abhängig vom Spin I des Kernzustands. Die Entartung der Unterzustände hinsichtlich $\pm m$ wird durch die elektrische Quadrupolwechselwirkung jedoch nicht aufgehoben. Abbildung 3.4 zeigt die Aufspaltung für die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Spins 2, $\frac{5}{2}$ und 3.

Die Aufhebung der Entartung des Energieniveaus hinsichtlich m führt dazu, dass Übergänge zwischen diesen resonant angeregt werden können. Dies führt zu verschiedenen Übergangsfrequenzen ω_i zwischen den einzelnen Niveaus. Bei größeren Spins treten auch mehr Übergangsfrequenzen auf. Sie werden typischerweise nach ihrer Größe bei $\eta = 0$ aufsteigend sortiert. Im Gegensatz zu Kernniveaus mit halbzahligem Spin führt ein ganzzahliger Spin bei nicht verschwindendem Asymmetrieparameter zu einer kompletten Aufhebung der Entartung in m . Bereits für Spin 2 vervielfacht sich die Anzahl der beobachtbaren Frequenzen auf 10 [BUTZ 89]. Dadurch werden die PAC-Spektren sehr kompliziert. Eine numerische Auswertung ist dann unumgänglich. Die Frequenzverhältnisse sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Bei der Datenauswertung wird meist nicht ω_Q angegeben, sondern die Größe ω_0 bzw. ω_1 . Die minimale, auftretende Wechselwirkungsfrequenz ist gegeben durch

$$\omega_0 := \min_{m,m'} \left[\frac{|E_m - E_{m'}|}{\hbar} \right] = \begin{cases} 3 \cdot \omega_Q & \text{für ganzzahligen Spin,} \\ 6 \cdot \omega_Q & \text{für halbzahligen Spin.} \end{cases} \quad (3.22)$$

Sowohl ω_0 als auch ω_Q hängen jedoch vom Spin des Kernzustands ab und sind daher für einen direkten Vergleich von Untersuchungen mit verschiedenen Kernen nicht geeignet.

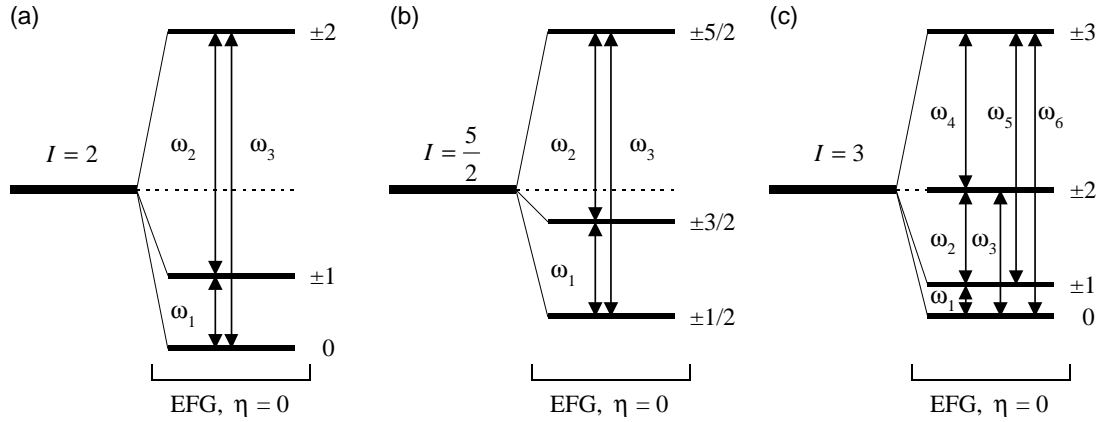


Abbildung 3.4: Die Entartung der m -Unterniveaus des Kernzustands wird durch einen vorliegenden elektrischen Feldgradienten teilweise aufgehoben. Dargestellt ist der Fall einer axialsymmetrischen Quadrupolwechselwirkung für ein Kernniveau mit Spin 2 (a), Spin $\frac{5}{2}$ (b) und Spin 3 (c). Die Aufspaltung ist maßstabsgetreu. Es ist üblich die Wechselwirkungsfrequenzen für $\eta = 0$ nach ihrem Betrag zu sortieren.

Spin	Frequenzen	Verhältnisse
2	$\omega_{3,4}:\omega_{5,6,7,8}:\omega_{9,10}$	1:3:4
$\frac{5}{2}$	$\omega_1:\omega_2:\omega_3$	1:2:3
3	$\omega_1:\omega_2:\omega_3:\omega_4:\omega_5:\omega_6$	1:3:4:5:8:9

Tabelle 3.1: Übergangsfrequenzen zwischen verschiedenen m -Unterzuständen für verschiedene Kernspins. Für $\eta = 0$ haben auch die Kernzustände mit ganzzahligem Spin relativ einfache Spektren. Die Frequenzen ω_i beziehen sich auf Abbildung 3.5.

Spin	ν_Q	V_{zz}
2	$\frac{4}{\pi} \cdot \omega_0$	
$\frac{5}{2}$	$\frac{10}{3\pi} \cdot \omega_0$	$\frac{h}{e_c Q} \cdot \nu_Q$
3	$\frac{10}{\pi} \cdot \omega_0$	

Tabelle 3.2: Umrechnungsfaktoren zur Bestimmung der Quadrupolwechselwirkungsfrequenz ν_Q und der Hauptkomponente des elektrischen Feldgradienten V_{zz} aus der kleinsten Übergangsfrequenz ω_0 .

Daher wird die Quadrupolkopplungskonstante oder Quadrupolwechselwirkungsfrequenz ν_Q eingeführt:

$$\nu_Q := \frac{e_c Q V_{zz}}{h}. \quad (3.23)$$

Sie ist zwar direkt proportional zur z -Komponente des EFG, enthält aber immer noch das Quadrupolmoment Q des Kernniveaus. Es ist jedoch nicht sinnvoll, diese Abhängigkeit zu bereinigen, da Q typischerweise stark fehlerbehaftet ist. Aus den Gleichungen (3.21), (3.22) und (3.23) ergeben sich für die verschiedenen Spins unterschiedliche Umrechnungsfaktoren für die Konversion von ω_0 nach ν_Q und V_{zz} . Diese sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

In Gleichung (3.15) wurde die Störfunktion $G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)$ allgemein definiert. Durch Einsetzen des *Hamilton*-Operators (3.18) in Gleichung (3.17) ergibt sich

$$G_{k_1 k_2}^{NN}(t) = \sum_{m, m'} \sqrt{(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)} \cdot \dots \cdot \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m' & -m & N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m' & -m & N \end{pmatrix} e^{-3i(m^2 - m'^2)\omega_Q t}. \quad (3.24)$$

Für eine übersichtlichere Darstellung werden die $S_{nN}^{k_1 k_2}$ -Koeffizienten eingeführt [FRAU 65]. Es gilt somit

$$G_{k_1 k_2}^{NN}(t) = \sum_{n=0}^{n_{\max}} S_{nN}^{k_1 k_2} \cos(n\omega_0 t), \quad (3.25)$$

$$n_{\max} := \begin{cases} |m^2 - m'^2| & \text{für } I \text{ ganz-,} \\ 2 \cdot |m^2 - m'^2| & \text{für } I \text{ halbzahlig.} \end{cases}$$

Hierfür werden die $S_{nN}^{k_1 k_2}$ -Koeffizienten wie folgt definiert:

$$S_{nN}^{k_1 k_2} := \sum_{m, m'}^* \sqrt{(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)} \cdot \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m' & -m & N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m' & -m & N \end{pmatrix}. \quad (3.26)$$

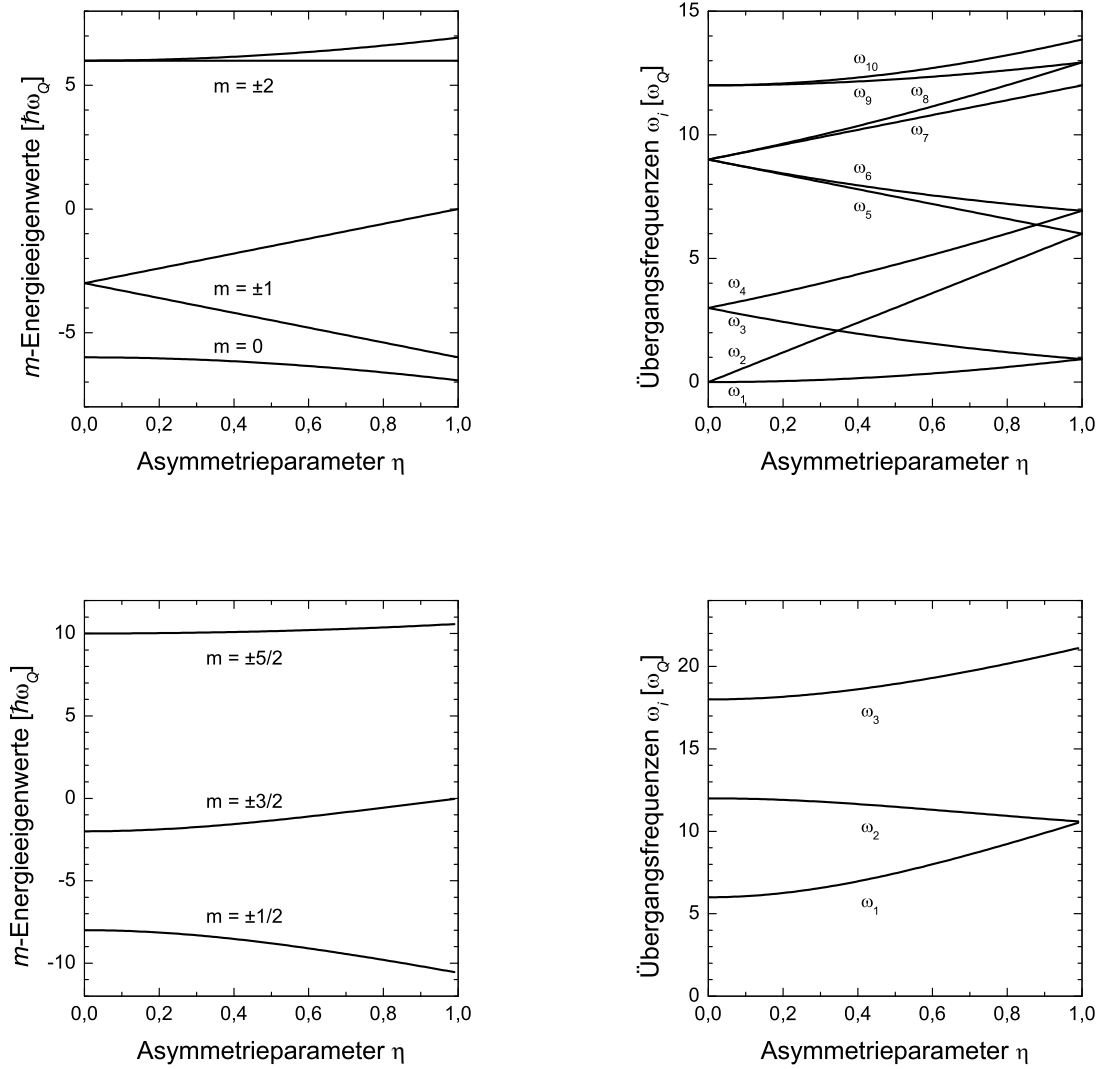


Abbildung 3.5: Durch einen nicht verschwindenden Asymmetrieparameter η wird bei einem Kernniveau mit ganzzahligem Spin die m -Entartung komplett aufgehoben. Dadurch entsteht eine Vielzahl von möglichen Übergangsfrequenzen ω_i . Hier dargestellt ist der Fall für $I = 2$ (oben) und $I = \frac{5}{2}$ (unten). Für $I = 2$ können bereits bis zu 10 unterschiedliche Übergangsfrequenzen beobachtet werden. [BUTZ 89]

Die Summation erfolgt dabei nur über diejenigen m und m' , die die Bedingung $|m^2 - m'^2| = n$ bei ganz- bzw. $2|m^2 - m'^2| = n$ bei halbzahligem Spin erfüllen. Aus Gleichung (3.25) wird deutlich, dass die zu beobachtende Störung der Winkelkorrelation einer Überlagerung von verschiedenen \cos -Termen entspricht, deren Amplitude durch die $S_{nN}^{k_1 k_2}$ -Koeffizienten bestimmt wird.

Die Winkelkorrelationsfunktion der elektrischen Quadrupolwechselwirkung für Einkristalle ergibt sich durch Einsetzen in Gleichung (3.14). Für elektrische Feldgradienten, die zwar eine einheitliche Hauptkomponente besitzen, deren Orientierung im Raum aber zufällig verteilt ist, vereinfacht sich dieser Ausdruck zu

$$W_{\text{poly}}(\theta, t) = \sum_k A_k(1) A_k(2) \cdot G_{kk}(t) \cdot \mathcal{P}_k(\cos \theta). \quad (3.27)$$

Der zwischen den γ -Quanten eingeschlossene Winkel – in der Praxis ist dies gleichbedeutend mit dem Winkel zwischen den zwei beteiligten Detektoren – wird hier mit θ bezeichnet. Weitere feste Winkel können in diesem Fall nicht auftreten, da die Richtung der einzelnen EFGs stochastisch verteilt ist.

3.4.4 Magnetische Hyperfeinwechselwirkung

Im Gegensatz zur elektrischen Quadrupolwechselwirkung hat der Spin I eines Kernniveaus bei der magnetischen Dipolwechselwirkung keinerlei Auswirkung auf die Aufspaltung, d.h. die Energiedifferenz ΔE_{mag} zwischen zwei m -Unterzuständen im Magnetfeld. Er bestimmt lediglich die Anzahl der vorhandenen m -Niveaus mit $|2I + 1|$. Wird das angelegte Magnetfeld in z -Richtung gelegt, folgt aus den Gleichungen (3.1) und (3.2)

$$E_{\text{mag},m} = -g \mu_K \cdot m \cdot B_z \quad \implies \quad \Delta E_{\text{mag}} = -g \mu_K \cdot B_z. \quad (3.28)$$

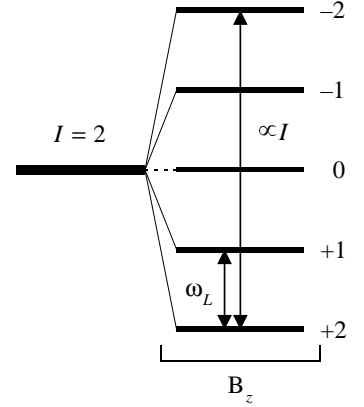
Die Aufspaltung der m -Niveaus im Magnetfeld, das in z -Richtung zeigt, ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Zunächst wird der Fall eines ausgerichteten Wirtsgitters betrachtet, da sich die Beschreibung für beliebig orientierte, beispielsweise interne Magnetfelder oder *Weiß'sche* Bezirke daraus ableitet.

(a) Ausgerichtetes Wirtsgitter

Die *Weiß'schen* Bezirke eines Ferromagneten werden hierfür mit Hilfe eines äußeren Magnetfelds ausgerichtet. Es ist üblich, dieses Magnetfeld in z -Richtung zu legen und die Emission von γ_1 und γ_2 in der x - y -Ebene zu betrachten, da es die mathematische Behandlung des Problems deutlich vereinfacht. Eine solche Wechselwirkung ist sowohl statisch als auch axialsymmetrisch zur z -Achse. Die Matrixelemente des Störoperators $\Lambda(t)$ können dadurch analog zu den Gleichungen (3.17) und (3.18) für die elektrische Quadrupolwechselwirkung in einfacher Form angegeben werden:

$$\langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle = \langle m_b | e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_{\text{B}} t} | m_a \rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} \delta_{m_b m_a}.$$

Abbildung 3.6: Die m -Unterzustände eines Kernniveaus spalten im Magnetfeld äquidistant auf. Dadurch entstehen $|2I + 1|$ Energieniveaus. Benachbarte Niveaus haben jeweils den Abstand $\hbar\omega_L$. Hier dargestellt ist der Fall für Spin 2.



Hier ist \mathcal{H}_B der gewohnte *Hamilton*-Operator der magnetischen Wechselwirkung. Die axiale Symmetrie des betrachteten Systems führt dazu, dass dieser diagonal und symmetrisch ist. Das Einsetzen der obigen Gleichung in Gleichung (3.15) liefert für den Störfaktor

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_m \sqrt{(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m' & -m & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m' & -m & N_2 \end{pmatrix} \cdot \cdots$$

$$\cdot e^{-\frac{i}{\hbar}(E_m - E_{m'})t} \delta_{N_1 N_2}. \quad (3.29)$$

In $\delta_{N_1 N_2}$ fließt wieder die axiale Symmetrie des Problems mit ein, da die *Wigner*'schen $3j$ -Symbole nur für $m' - m + N = 0$ von null verschieden sind.

Die magnetische Aufspaltung der m -Unterzustände des Zwischenniveaus ist äquidistant, es gilt mit der Larmorfrequenz ω_L

$$E_m - E_{m'} = -(m - m') g \mu_K B_z = N \hbar \omega_L, \quad \omega_L := -\frac{g \mu_K}{\hbar} B_z.$$

Bei der anschließenden Summation über m fallen aufgrund der Orthogonalität der $3j$ -Symbole Terme für $k_1 \neq k_2$ weg. Es gilt insgesamt

$$G_{kk}^{NN}(t) = e^{-iN\omega_L t}.$$

Dabei ist $|N| \leq k$ und $k \leq \min\{2I, \max\{2\ell_1, 2\ell'_1\}, \max\{2\ell_2, 2\ell'_2\}\}$ gerade. Durch Einsetzen in Gleichung (3.14) ergibt sich für die Winkelkorrelationsfunktion unter der Annahme, dass die z -Richtung senkrecht zur Detektorebene ist,

$$W_{\perp}(\theta, t, \omega_L) = \sum_k b_k \cdot \cos(k(\theta - \omega_L t)), \quad \theta = \angle(\vec{k}_1, \vec{k}_2). \quad (3.30)$$

Wir betrachten hier den Fall $k \in \{0, 2\}$. Die b_k hängen dann lediglich von dem Anisotropiekoeffizienten A_{22} ab:

$$b_0 = 1 + \frac{1}{4}A_{22}, \quad b_2 = \frac{3}{4}A_{22}.$$

Die allgemeine Winkelkorrelationsfunktion für ein Magnetfeld senkrecht zur Detektorebene lautet also

$$W_{\perp}(\theta, t, \omega_L) = 1 + A_{22} \left[\frac{1}{4} + \frac{3}{4} \cos(2(\theta - \omega_L t)) \right].$$

Bei der üblicherweise verwendeten Detektorgeometrie stehen vier Detektoren im Winkel von 180° bzw. 90° zueinander. Die Korrelationsfunktion lautet dann

$$W_{\perp, 180^\circ, 90^\circ}(\theta, t, \omega_L) = 1 + A_{22} \left[\frac{1}{4} \pm \frac{3}{4} \cos(2\omega_L t) \right]. \quad (3.31)$$

(b) Nicht ausgerichtetes Wirtsgitter

Im Falle eines nicht magnetisch ausgerichteten Wirtsgitters sind die *Weiß*'schen Bezirke in zufälliger Weise orientiert. Da jeder *Weiß*'sche Bezirk in sich in einer beliebigen, aber festen Richtung ausgerichtet ist, können wir die Gültigkeit der in Abschnitt (a) hergeleiteten Zusammenhänge für jeden einzelnen Bezirk annehmen. Es wird nun die Ausrichtung eines einzelnen Bezirks als Vorzugsachse gewählt und über alle dazu relativen möglichen Orientierungen der Detektoren gemittelt. Hierbei wird der Winkel zwischen den Detektoren festgehalten. Der Störfaktor muss nach Matthias [MATT 65] dementsprechend abgeändert werden:

$$G_{kk}^{NN} = e^{-iN\omega_L t} \longrightarrow G_k(t) = \frac{1}{2k+1} \sum_N G_{kk}^{NN}(t) = \frac{1}{2k+1} \sum_N e^{-iN\omega_L t}.$$

Betrachtet man nur den Realteil des obigen Ausdrucks für $G_k(t)$, so ergibt sich

$$G_k(t) = \frac{1}{2k+1} \sum_{N=-k}^k \cos(N\omega_L t).$$

Aus Gleichung (3.14) ergibt sich in diesem Fall

$$W(\theta, t, \omega_L) = \sum_k A_k(1) A_k(2) G_k(t) P_k(\cos \theta).$$

Wie im Fall des ausgerichteten Wirtsgitters nehmen wir $k \in \{0, 2\}$ an und es ergibt sich für die Winkelkorrelationsfunktion einer nicht magnetisierten Probe

$$W(\theta, t, \omega_L) = 1 + A_{22} \cdot \frac{1}{5} [1 + 2 \cos(\omega_L t) + 2 \cos(2\omega_L t)] \cdot P_2(\cos \theta). \quad (3.32)$$

3.4.5 Kombinierte Hyperfeinwechselwirkung

Elektrische und magnetische Hyperfeinwechselwirkung können auch gleichzeitig auftreten. Dafür muss der *Hamilton*-Operator folgendermaßen abgeändert werden:

$$\mathcal{H}_{\text{tot}} = \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_B \quad (3.33)$$

Der *Hamilton*-Operator besteht in diesem Fall aus der Summe der Operatoren für den elektrischen (Gleichung 3.18) und den magnetischen Fall (Gleichung 3.28). Die Orientierung des elektrischen Feldgradienten und des Magnetfelds am Kernort sind im allgemeinen nicht korreliert. Dadurch wird eine exakte mathematische Beschreibung der Physik bis auf wenige Spezialfälle unmöglich. Diese werden beispielsweise in [FRAU 65] oder [MATT 65] diskutiert. Bei der Datenanalyse wird daher der *Hamilton*-Operator von einem Computerprogramm zur Bestimmung der Energieeigenwerte numerisch diagonalisiert. Eine detailliertere Beschreibung des eingesetzten Programms befindet sich in Abschnitt D des Anhangs.

Durch die geschickte Wahl des Sondenkerns ist es möglich, dass eine der Wechselwirkungen vernachlässigbar ist. Dies ist z.B. der Fall, wenn das Quadrupolmoment Q oder der g -Faktor des Zwischenniveaus des Kerns verschwindet.

3.5 Messapparaturen

Die im Rahmen dieser Arbeit angestellten Untersuchungen wurden größtenteils auf der 4-Detektoranlage durchgeführt. Sie ermöglicht neben Messungen bei Raumtemperatur auch Messungen unterhalb (25–296 K) und oberhalb Raumtemperatur (296–1173 K). Darüber hinaus erlaubt diese Anlage mit vier Detektoren die simultane Aufzeichnung von 12 verschiedenen Detektorkombinationen.

3.5.1 Die 4-Detektoranlage

Der Aufbau der 4-Detektoranlage ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Die Anlage besteht aus vier Detektoren mit *XP2020Q* Sekundärelektronenvervielfachern und kegelstumpfförmigen BaF_2 -Szintillatoren. Die Detektoren stehen in einer Ebene unter einem Winkel von 90° bzw. 180° zueinander. Jeder der Detektoren besitzt zwei Datenanschlüsse und einen Hochspannungsanschluss:

- Der sogenannte *fast*-Anschluss dient zur präzisen Zeiterfassung der registrierten Ereignisse. Das Signal dafür wird an der neunten Dynode abgegriffen, damit die Laufzeit der Elektronen im Sekundärelektronenvervielfacher das Ergebnis möglichst wenig beeinflusst. Da die Amplitude des elektrischen Signals auch dort proportional zur Energie der γ -Quanten ist, muss anschließend mit Hilfe eines *constant-fraction*-Diskriminators (*CFD*) daraus ein Normpuls geformt werden.
- Der *slow*-Anschluss ist zur Bestimmung der Energie eines Ereignisses vorgesehen und wird an der Anode des Sekundärelektronenvervielfachers abgegriffen. Das Signal wird zunächst verstärkt und auf zwei Einkanaldiskriminatoren (*SCA*) aufgeteilt, die die Energie entsprechend der von γ_1 oder γ_2 zuordnen oder verwerfen sollen. Dadurch ist es möglich, die Art von aufgezeichneten Ereignissen präzise festzulegen.

Die *SCAs* liefern logische Signale, die zum einen für einen Abgleich mit den *fast*-Signalen und zum anderen für die Steuerung einer Sortiereinheit oder *routing*-Einheit verwendet

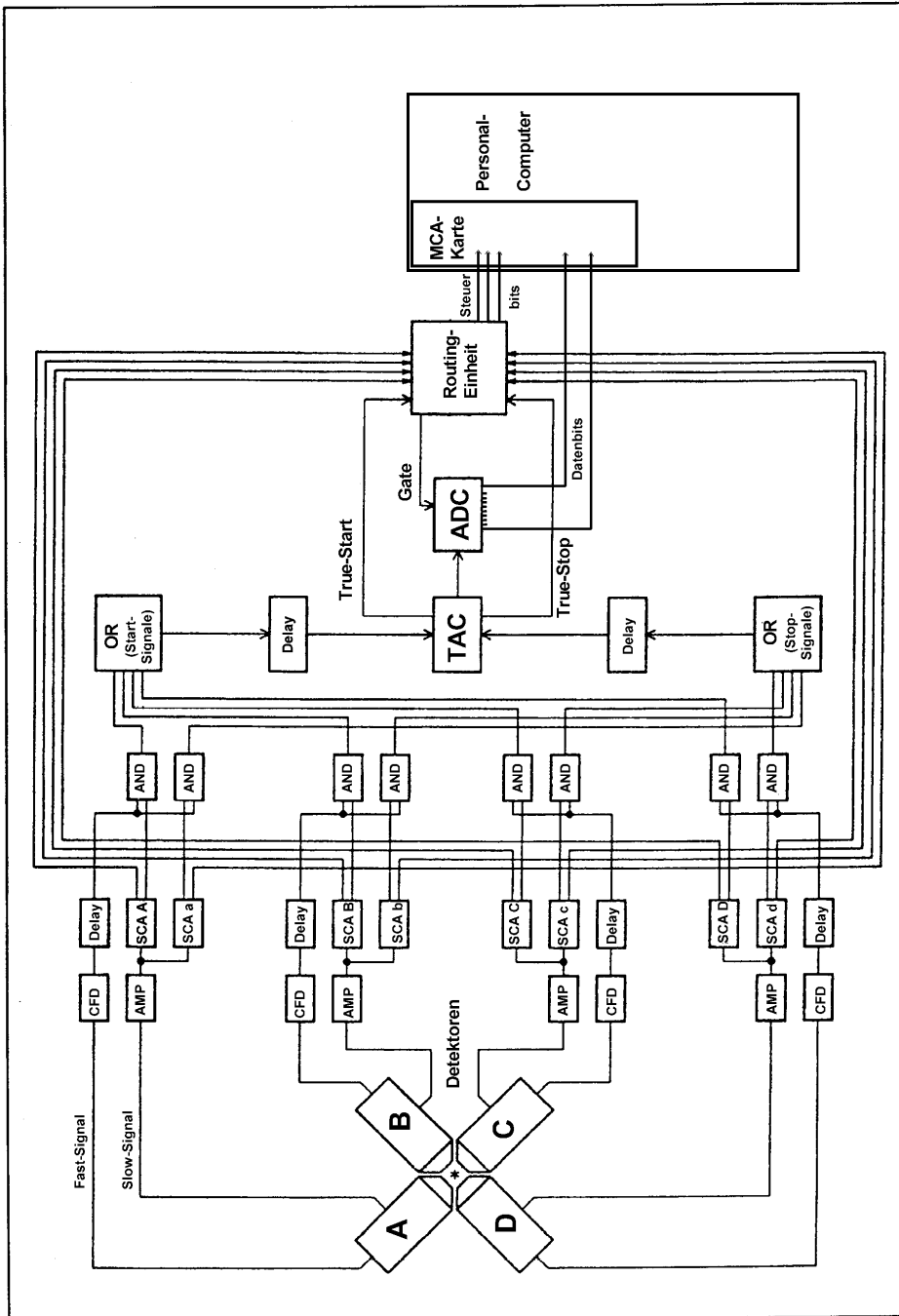


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau der 4-Detektoranlage. Im Gegensatz zu einer normalen *fast-slow*-Koinzidenzanlage findet hier ein Abgleich der *fast*-Signale mit dem Resultat der Energiebestimmung durch die SCAs statt. Dafür müssen die *fast*-Signale über lange Kabel entsprechend verzögert werden. [KOCH 92]

werden. Der Abgleich ist nötig, damit die Zeitsignale dem richtigen Anschluss des TACs (*time-to-amplitude converter*) zugeordnet werden: entweder dem Start- oder dem Stopp-Anschluss. Der TAC misst die Zeit, die zwischen Start- und Stopp-Signal vergeht. Diese Zeitdifferenz wird mit einem ADC (*analog-to-digital converter*) digitalisiert.

Die *routing*-Einheit berücksichtigt, dass die vom TAC registrierten Ereignisse von verschiedenen Detektorkombinationen stammen. Sie generiert zusätzliche Datenbits, die dem ADC-Signal hinzugefügt werden, bevor alle Daten auf einer PC-gestützten Vielkanalkarte (MCA) gespeichert werden. Zusätzliche Datenleitungen verbinden die *routing*-Einheit mit dem TAC. Sie dienen zur Koordination. Im Falle einer gültigen Detektorkombination schaltet die *routing*-Einheit den ADC über den *gate*-Eingang frei. Eine ausführlichere Beschreibung dieser Anlage befindet sich in der Dissertation von H. Koch [KOCH 92].

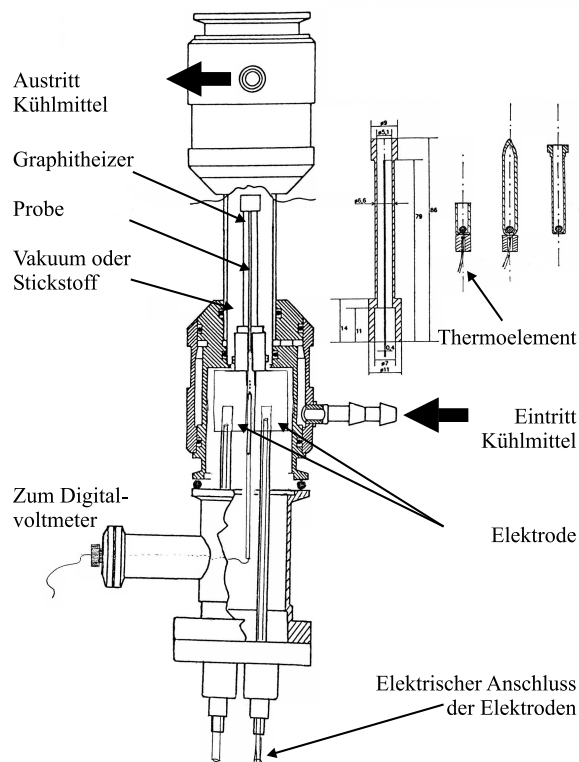
Der Kryo-Refrigerator

Die Messungen unterhalb Raumtemperatur wurden in einem Kryo-Refrigerator der Firma Leybold-Heraeus durchgeführt. Dieser besitzt einen geschlossenen Heliumkreislauf. Ein Kompressor treibt dabei einen *Stirling*-Motor an, der damit Kälte erzeugt. Aufgeschraubt auf dem Kaltkopf ist ein Heizsystem, mit dem Temperaturen zwischen ca. 25 K und Raumtemperatur erreicht werden können. Darauf wird der Probenhalter geschraubt, der auch die Temperaturfühler beinhaltet. Das Heizelement wird von einem *Leybold HR1* Steuergerät mit Strom versorgt. Für die Temperaturmessung kommen hier ein Thermistor für den Temperaturbereich zwischen 50 und 293 K und eine Diode für den Temperaturbereich von 10 bis 65 K zum Einsatz. Die Temperaturstabilität ist besser als 1 K. Die Probe selbst wird in eine Aluminiumfolie eingeschlagen, damit der thermische Kontakt zwischen Probe und Probenhalter hergestellt werden kann. Die Abdeckung dichtet das Vakuumsystem mit einem O-Ring. Das Vakuumsystem wird mit Vor- und Turbopumpe auf ca. 10^{-2} Pa evakuiert. Die Abdeckung ist so konstruiert, dass die Detektoren möglichst nah an die Quelle herangefahren werden können. Der typische Abstand Probe–Detektor beträgt hier 12 mm.

Der PAC-Ofen

Der eingesetzte PAC-Ofen besteht aus einem Graphithalter, der elektrisch beheizt wird. Er wird an wassergekühlten Elektroden befestigt (vgl. Abbildung 3.8). Der Heizer besitzt eine Längsbohrung, in die ein Quarzrohr gesteckt werden kann, das als Probenhalter dient. Das Quarzrohr ruht auf der Spitze des Temperaturmessfühlers, der sich ebenfalls mittig in der Bohrung befindet und durch ein BC-Röhrchen mit geringem Durchmesser stabilisiert wird. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Ni-Cr-Ni-Thermoelement (Typ K) verwendet, das für Temperaturen bis 1373 K geeignet ist. Der Heizstrom wird von einem Hochleistungsnetzteil geliefert, das zusammen mit einem Digitalmultimeter über einen Steuerrechner ausgelesen und gesteuert werden kann. Der Steuerrechner verwendet ein Programm, das im wesentlichen einen PID-Regler implementiert [WEIN 93]. Die relative Temperaturstabilität ist auch langfristig sehr gut (kleiner als 0,5 K). Allerdings ist die

Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des PAC-Ofens, der für Messungen oberhalb Raumtemperatur eingesetzt wurde. Er besitzt zwei getrennte Kühlmittelkreisläufe für Ofenwand und Elektroden. Die Kühlung der Ofenwand schützt die Detektoren, die sich in unmittelbarer Nähe befinden, vor Wärme. Durch die Elektrodenkühlung wird die Temperaturregelung des Ofens stabilisiert. Die Temperaturmessung erfolgt über ein Standardthermoelement vom Typ K, das für einen Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1373 K ausgelegt ist. [SCHU 93]



absolute Temperatur mit einem großen Fehler behaftet (wahrscheinlich 20 K oder mehr). Es kommen mehrere Ursachen in Frage:

- Der Temperaturgradient ist über den Graphitheizer relativ groß, insbesondere bei höheren Temperaturen.
- Der thermische Kontakt zwischen Probe und Quarzröhrchen, bzw. Quarzröhrchen und Thermoelement ist möglicherweise unzureichend.

Letzteres wird dadurch kompensiert, dass der Ofen mit einer Atmosphäre von ca. 133 Pa Stickstoff als Puffergas betrieben wird. Da die systematischen Abweichungen in der Temperatur gut reproduzierbar sind und die Genauigkeit der Temperatur nur von untergeordneter Bedeutung ist, stellen sie kein eigentliches Problem dar. Eine genaue Beschreibung des Ofens und dessen Bedienung wird in der Diplomarbeit von M. Schulz-Rojahn [SCHU 93] gegeben.

3.5.2 Weitere Messungen auf anderen Anlagen

Neben der bereits erwähnten 4-Detektoranlage kommen für die hier durchgeführten Messungen ebenfalls eine weitere 4-Detektoranlage sowie eine 3-Detektoranlage zum Einsatz. Beide besitzen von ihrem Schaltprinzip her einen einfacher gehaltenen Zeitkreis, weswegen die geraden Lebensdauerspektren jeweils invertiert aufgezeichnet werden (siehe

Abbildung 3.11). Eine weitere Konsequenz ist, dass nur maximal acht Spektren anstelle von sonst zwölf aufgezeichnet werden können.

Die 3-Detektoranlage ist mit einem automatisch fahrenden Arm ausgestattet, der zwischen zwei frei konfigurierbaren Positionen hin und her fährt. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Winkel 90° und 180° gewählt, wodurch eine gewöhnliche 4-Detektor-Geometrie emuliert wird. Zu den Vorzügen dieser Vorgehensweise zählt, dass sich elektronisch bedingte Störungen leicht aus den R-Wert-Spektren eliminieren lassen. Andererseits bedeutet dies aber auch die Halbierung der erreichbaren Statistik in den Lebensdauerspektren.

Die BaF_2 -Szintillatorkristalle der 4-Detektoranlage sind im Verlauf der Experimente gegen Lutetium-Oxyorthosilikat-Kristalle (LSO) ausgetauscht worden [VALE 05]. Das Material LuSi_2O_5 hat durch die Seltene Erde Lutetium eine hohe effektive Kernladungszahl und damit Nachweiswahrscheinlichkeit für elektromagnetische Strahlung. Außerdem ist die Lichtausbeute im Szintillator höher als bei Bariumfluorid, gleichbedeutend mit einer besseren Energieauflösung (vgl. auch Abschnitt 5.2.4). Einige Eigenschaften dieses Materials sind in Anhang E denen von BaF_2 gegenübergestellt.

3.6 Öffnungswinkelkorrekturen

Durch den endlichen Öffnungswinkel der Detektoren müssen die theoretischen Anisotropiekoeffizienten $A_{k\ell}$ um einen Faktor Q korrigiert werden, um die effektiven Anisotropiekoeffizienten zu erhalten. Da der von den Detektoren abgedeckte Raumwinkel eine Funktion des Abstandes zwischen Probe und Detektor ist, muss er für die jeweilige Situation bestimmt werden. Für einfache Kristallformen kann dieser Korrekturfaktor nach Yates berechnet werden [YATE 65]:

$$Q_\ell = \frac{\int_0^\gamma \mathcal{P}_\ell(\cos \beta) \varepsilon(\beta) \sin \beta \, d\beta}{\int_0^\gamma \varepsilon(\beta) \sin \beta \, d\beta}. \quad (3.34)$$

Die Funktion $\varepsilon(\beta)$ beschreibt dabei die Nachweiseffizienz des Detektorkristalls für γ -Quanten mit dem Eintrittswinkel β . Für kompliziertere Kristallformen ist diese Funktion nicht analytisch und meist nur numerisch integrierbar. Daher wurden die Korrekturfaktoren im Rahmen dieser Arbeit mit dem überarbeiteten Programm *Monte* abgeschätzt [KNIC 95]. Das Programm basiert auf einer *Monte-Carlo*-Simulation, die sowohl den Photoeffekt als auch den *Compton*-Effekt in Abhängigkeit der γ -Energie berücksichtigt. Es wurde so erweitert, dass beliebige kegelstumpfförmige Kristalle auch aus anderen Materialien als Germanium oder Bariumfluorid simuliert werden können. Dies ist insbesondere im Hinblick auf den Einsatz der neuen, mit LSO-Szintillationskristallen bestückten 4-Detektoranlage unerlässlich. Darüber hinaus wurde das Programm an den Einsatz in einer Win32-Umgebung angepasst. Abbildungen 3.9 und 3.10 zeigen die deutlichen Unterschiede in der beobachtbaren Anisotropie für das Isotop ^{181}Hf zwischen der 3-Detektor- und der mit LSO-Szintillatoren modifizierten 4-Detektoranlage. Eine vollstän-

	Abstand d [mm]	Korrekturfaktor α
Ofen	14	0,818736
Kryostat	10	0,796426

Tabelle 3.3: Korrekturfaktoren für den PAC-Sondenkern ^{111}In für Messungen im PAC-Ofen und im Kryostaten [LORE 02].

dige Übersicht über die verwendeten Isotope, Anlagen und Abstände zwischen Probe und Detektor befindet sich in Anhang C.

Aus den Anisotropiekoeffizienten für punktförmige Detektoren berechnen sich die effektiven Werte nach

$$A_{k\ell}^{\text{app}} = A_{k\ell} \cdot Q_{k\ell} \quad \text{mit} \quad \begin{cases} A_{k\ell} = A_k(\gamma_1) \cdot A_\ell(\gamma_2) \\ Q_{k\ell} = Q_k(\gamma_1) \cdot Q_\ell(\gamma_2) \end{cases}.$$

Weitere Korrekturfaktoren müssen für Messungen im PAC-Ofen und im Kryorefrigerator berücksichtigt werden. Durch sie werden Kunststoffe und Metalle zwischen Probe und Detektorsystem eingebracht, die zur Aufrechterhaltung des Vakuums, zur thermischen Isolierung der Probe von der Umgebung und zur Halterung der Probe dienen. Sie beeinflussen die Messung durch die Absorption und Streuung von γ -Quanten. Dies führt zu einer weiteren Abnahme der beobachtbaren Anisotropie. Für die PAC-Sonde ^{111}In wurden diese Faktoren von K. Lorenz [LORE 02] für typische Abstände zwischen Probe und Detektor bestimmt. Die Werte der Korrekturfaktoren sind in Tabelle 3.3 dargestellt. Da diese Korrekturfaktoren auch von der jeweiligen Energie der γ -Quanten der Zerfallskaskade abhängen, sind sie nicht direkt auf andere PAC-Sondenkerne übertragbar.

3.7 Behandlung der Messergebnisse

3.7.1 Berechnung der R-Wert-Spektren

Die mit einer PAC-Anlage aufgenommenen Spektren bestehen aus mehreren Lebensdauerspektren, die aneinandergereiht sind. Einige davon können, je nach Anlagentyp, auf der Zeitachse invertiert sein. Ein solches Spektrum ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Die Lebensdauerspektren können formal dargestellt werden als Produkt aus einem exponentiellen Zerfall und der Winkelkorrelationsfunktion $W(\theta, t)$. Für die winkelabhängige Zählrate der einzelnen Lebensdauerspektren gilt

$$Z(\theta, t) = Z_0 e^{-\frac{t}{\tau}} W(\theta, t) + U. \quad (3.35)$$

Die aufgenommenen Spektren müssen dafür als erstes um den Untergrund U korrigiert werden. Berücksichtigt werden muss auch ein sogenannter Dejustierungsfaktor, der von der geometrischen Dejustierung der Probe kommt. Anschließend kann aus den Spektren der Einfluss der Lebensdauer durch Bildung des „R-Wertes“ eliminiert werden.

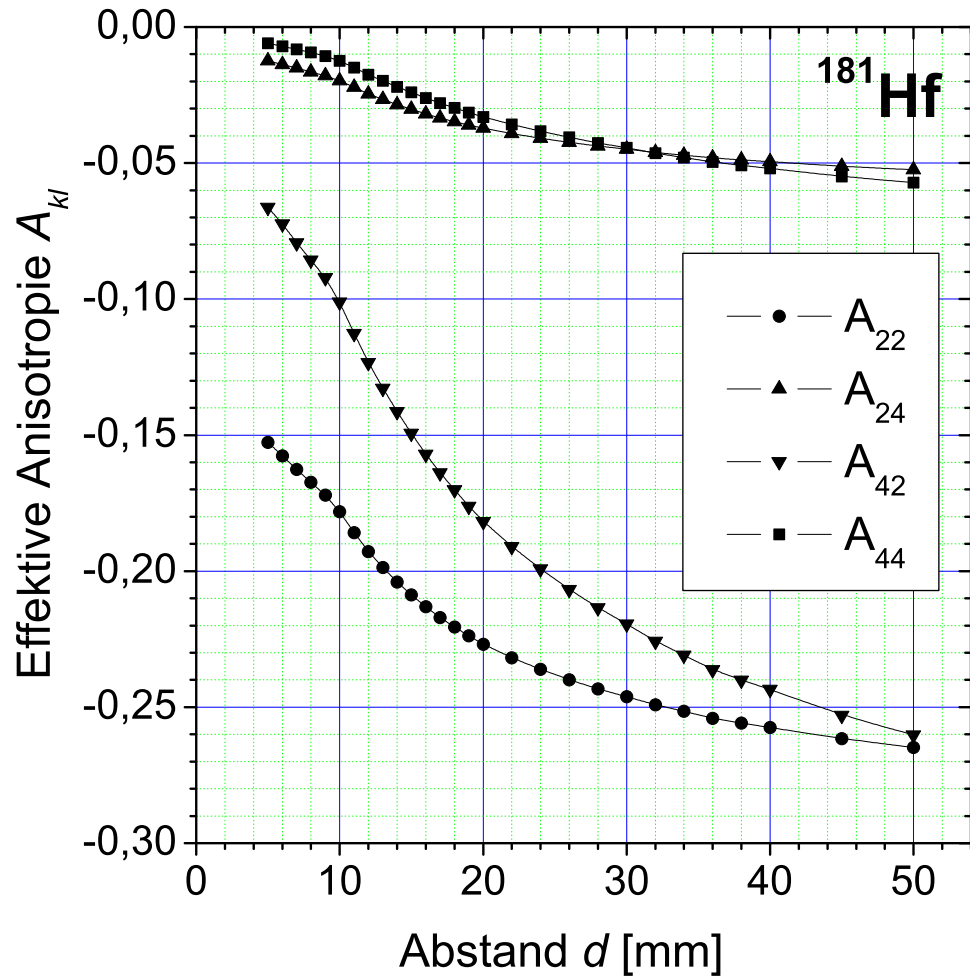


Abbildung 3.9: Effektive Anisotropiekoeffizienten für den Sondenkern ^{181}Hf für die hier eingesetzte 3-Detektoranlage mit BaF_2 -Szintillatoren. Der Verlauf der simulierten Datenpunkte weist einen Knick an der Stelle auf, an der sich die Probe im Fokus des Kegelstumpfs befindet.

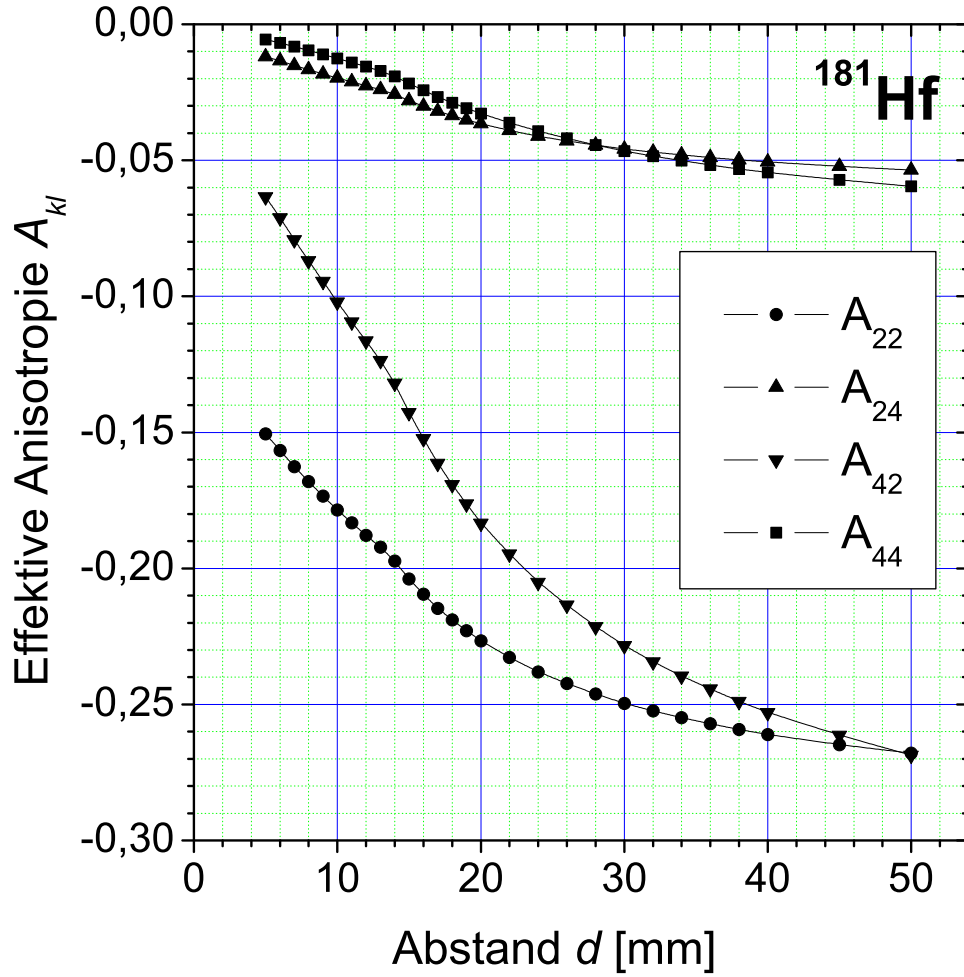


Abbildung 3.10: Effektive Anisotropiekoeffizienten für den Sondenkern ^{181}Hf für die mit LSO-Kristallen modifizierte 4-Detektoranlage. Der Fokus der kegelstumpfförmigen LSO-Szintillatoren liegt hier bei etwa 15 mm.

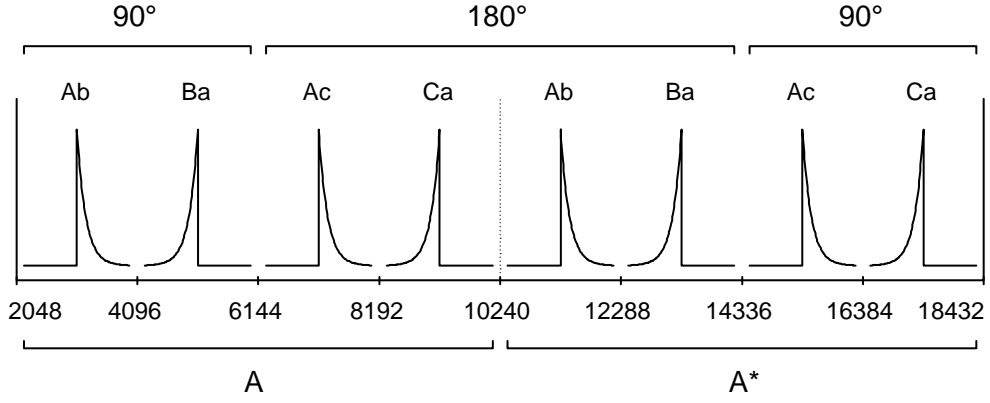


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der Lebensdauerspektren der acht logischen Gruppen, in die die 3-Detektoranlage die gültigen TAC-Ereignisse einsortiert. Die vier Spektren links werden in Position A, die rechts in Position A* aufgenommen. Die Buchstabenpaare geben die Detektorkombination an (Detektor von γ_1 groß, Detektor von γ_2 klein). Der Winkel zwischen den Detektoren ist ebenfalls angegeben.

Spektren

Aufgrund der Detektorgeometrie wird prinzipiell zwischen zwei Arten von Spektren unterschieden. Dies sind die Spektren, in denen Start- und Stopp-Detektoren unter einem Winkel von zum einen 90° und zum anderen 180° zueinander stehen. Ihre Zählraten werden dementsprechend zu zwei Größen $\bar{Z}(90^\circ, t)$ bzw. $\bar{Z}(180^\circ, t)$ gemittelt. Für die numerische Behandlung wird hier das geometrische Mittel gewählt, da es unterschiedliche Zählraten in den einzelnen Spektren kompensieren kann, ohne die Qualität der Statistik zu mindern:

$$\bar{Z}(\theta, t) = \left[\prod_i^n Z_i(\theta, t) \right]^{\frac{1}{n}}. \quad (3.36)$$

Die jeweilige Anzahl der Spektren n kann je nach Winkel unterschiedlich ausfallen. Auch dies wird durch die Mittelwertbildung kompensiert. Neben der Standardgeometrie, in der die Detektoren unter 90° und 180° zueinander stehen, sind auch andere Konfigurationen möglich, um die Anlagen an die speziellen Eigenschaften der zu untersuchenden Proben anzupassen.

R-Wert

Im Fall von rein elektrischer oder kombinierter elektrischer und magnetischer Wechselwirkung wird der R-Wert mittels

$$R(t) = 2 \frac{\bar{Z}(180^\circ, t) - \bar{Z}(90^\circ, t)}{\bar{Z}(180^\circ, t) + 2\bar{Z}(90^\circ, t)} \quad (3.37)$$

gebildet [AREN 80]. Dies hat den Vorteil, dass keine Beiträge höherer Ordnung in A_{22} in den R-Wert-Spektren auftreten. Die mathematische Beschreibung der Spektren wird dadurch erleichtert. Auch treten zum Beispiel in den *Fourier*-Transformierten sonst zusätzliche Frequenzen auf, die eine Analyse der Daten erschweren können.

3.7.2 Auswertung der R-Wert-Spektren

Bei der Auswertung der Spektren müssen einige zusätzliche Details berücksichtigt werden. Wie bei den meisten bekannten PAC-Sondenkernen tritt auch bei ^{172}Lu ein prompter Anteil im Lebensdauerspektrum auf. Er wird beispielsweise durch gestreute γ -Quanten oder durch γ -Quanten aus der Positronenannihilation verursacht und verdeckt in der Regel die ersten ns eines Lebensdauerspektrums. Die Spektren können in diesem Bereich nicht ausgewertet werden. Bei den Sondenkernen ^{111}In und ^{181}Hf tritt dieser Effekt nicht auf. Beide Übergänge in den γ - γ -Kaskaden dieser Kerne besitzen dafür eine zu geringe Energie. Hier können die Daten bis zum Zeitnullpunkt ausgewertet werden.

Generell ist zu beachten, dass die Sondenkerne im Wirtsgitter nicht an äquivalenten Gitterplätzen eingebaut sein müssen. Dies ist besonders nach der Implantation von Sondenkernen der Fall. Beispielsweise können sich Teile auf regulären, substitutionellen Gitterplätzen befinden, während andere im Zwischengitter zur Ruhe kommen oder Komplexe mit Defekten anderer Art bilden. Auch müssen in komplizierteren Gitterstrukturen nicht alle substitutionellen Gitterplätze äquivalent sein.

Sonden, die sich in einer äquivalenten Situation befinden, bilden einen Anteil an den Gesamtsondenkernen. Jeder dieser Anteile f_i trägt mit seiner eigenen, charakteristischen Störfunktion zur Gesamtstörfunktion $G_{kk}^{NN}(t)$ bei. Dafür werden die einzelnen Störfunktionen mit ihrem relativen Anteil gewichtet und aufsummiert:

$$G_{kk}^{NN}(t) = \sum_{i=0}^{i_{\max}} f_i \cdot G_{kk}^{NN(i)}(t), \quad \sum_i f_i = 1. \quad (3.38)$$

Um die Sondenkerne auf einen einheitlichen Gitterplatz einzubauen, werden Proben vor der Durchführung von Experimenten ausgeheilt. Gelingt das Ausheilen der Proben nicht, wird dies spätestens bei der Auswertung der Daten mittels eines Fits deutlich.

Die Störfunktion muss mit den entsprechenden Anisotropiekoeffizienten A_{kk} skaliert werden. Die theoretischen A_{kk} -Werte sind theoretische Werte, die nur für punktförmige Detektoren gelten. Übliche Detektorkristalle decken jedoch einen nicht vernachlässigbaren Raumwinkel ab, wodurch die beobachtbare Anisotropie verringert wird. Dies ist in Abschnitt 3.6 beschrieben. Auf die spezielle Problematik des Isotops ^{172}Lu wird gesondert in Abschnitt 5.2 eingegangen.

Aufgrund der sehr großen Anzahl freier Variablen und der mitunter extrem komplexen theoretischen zeitabhängigen Störfunktion $G_{kk}(t)$ wird ein spezielles Auswertungsprogramm NIGHTMARE verwendet. Dieses wurde ausgehend von einem bereits existierenden DOS Programm erheblich weiterentwickelt. Ein kurzer Überblick über das neue Programm befindet sich in Anhang D.

4 Seltene Erden

4.1 Allgemeine Eigenschaften

Die Seltenen Erden werden im Periodensystem der Elemente häufig auch als Lanthaniden bezeichnet. Ihr Vorkommen ist, entgegen der aus ihrem Namen resultierenden Erwartung, auf der Erde relativ verbreitet. Da sie leicht zu oxidieren sind, treten sie dort allerdings nicht unter ihrer metallischen Form auf. Die meisten der Seltenen Erden liegen in chemischen Verbindungen im 3+ Ladungszustand vor. Nur bei wenigen treten alternative Ladungszustände wie 2+ und 4+ auf. Typischerweise handelt es sich dabei um Seltene Erden, die dadurch einen vollen ($4f^0$ oder $4f^{14}$) oder halben ($4f^7$) Schalenabschluss erreichen.

Die chemische Ähnlichkeit der Seltenen Erden ist auf deren $4f$ -Schale zurückzuführen, die von Lanthan bis Lutetium mit Elektronen befüllt wird (vgl. Tabelle 4.1). Die $4f$ -Schale nimmt hierbei eine besondere Rolle ein. Im Vergleich zur $5d$ - und $6s$ -Schale ist die maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die $4f$ -Elektronen kernnah (Abbildung 4.1). Sie werden also von den weiter außen liegenden Schalen gegen externe Ladungen aller Art weitgehend abgeschirmt und nehmen in aller Regel nicht an der chemischen Bindung teil. Dafür sind die $5d$ - und $6s$ -Elektronen zuständig. Am häufigsten wird bei den Seltenen Erden der Ladungszustand 3+ vorgefunden. Die Seltene Erde gibt hier die beiden $6s$ -Elektronen sowie, wenn vorhanden, ein $5d$ -Elektron anstelle eines $4f$ -Elektrons an die Bindungspartner ab. Vom Ion bleiben für die chemische Bindung nach außen hin nur die darunter liegenden äußersten Schalen der Xenon-Konfiguration sichtbar, die Anzahl Elektronen in der $4f$ -Schale ist nur von untergeordneter Bedeutung.

Durch die weiter außen liegenden Elektronenschalen ist die $4f$ -Schale nicht nur nach außen hin abgeschirmt, sondern sie wird auch vor Einflüssen von außen geschützt. Der Einfluss von elektrischen und magnetischen Kristallfeldern aller Art ist meistens weitgehend vernachlässigbar. Dadurch eröffnen sich einige interessante optische Applikationen der Seltenen Erden, die auf der Ausnutzung intra-atomarer Übergänge in der $4f$ -Schale basieren. Seltene Erden-Ionen, die keinen halben oder vollen Schalenabschluss mit 0, 7 oder 14 $4f$ -Elektronen besitzen, werden auch verwendet um Gläser einzufärben.

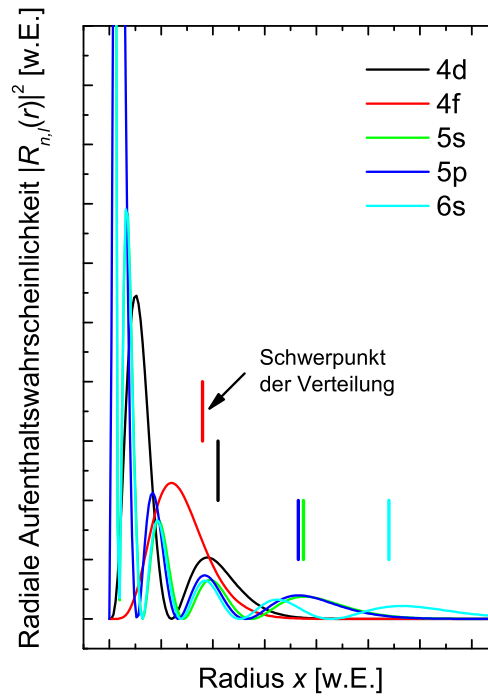
4.2 Anwendungsbereiche

Die Seltenen Erden zeigen interessante Eigenschaften in Bezug auf Absorption und Emission von elektromagnetischer Strahlung vom infraroten über den sichtbaren bis hin in den ultravioletten Spektralbereich. Diese Phänomene sind eng verknüpft mit den Elektronen der $4f$ -Schale, genauer gesagt mit sogenannten intra-atomaren Übergängen, bei denen Elektronen zwischen verschiedenen $4f$ -Niveaus angeregt werden.

Element	Kernladungs- zahl	Elektronenkonfiguration		
		SE		SE ³⁺
La	57	4f ⁰ 5d ¹	6s ²	4f ⁰
Ce	58	4f ²	6s ²	4f ¹
Pr	59	4f ³	6s ²	4f ²
Nd	60	4f ⁴	6s ²	4f ³
Pm	61	4f ⁵	6s ²	4f ⁴
Sm	62	4f ⁶	6s ²	4f ⁵
Eu	63	4f ⁷	6s ²	4f ⁶
Gd	64	4f ⁷ 5d ¹	6s ²	4f ⁷
Tb	65	4f ⁹	6s ²	4f ⁸
Dy	66	4f ¹⁰	6s ²	4f ⁹
Ho	67	4f ¹¹	6s ²	4f ¹⁰
Er	68	4f ¹²	6s ²	4f ¹¹
Tm	69	4f ¹³	6s ²	4f ¹²
Yb	70	4f ¹⁴	6s ²	4f ¹³
Lu	71	4f ¹⁴ 5d ¹	6s ²	4f ¹⁴

Tabelle 4.1: Elektronenkonfiguration der Seltenen Erden (SE). Grundsätzlich besitzen die Seltenen Erden die abgeschlossene Elektronenkonfiguration des Edelgases Xenon: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$. Diese wird allerdings durch die chemische Bindung nicht mehr beeinflusst. Betroffen sind lediglich die, energetisch gesehen, äußersten Schalen $6s$, $5d$ und $4f$.

Abbildung 4.1: Der Schwerpunkt der radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|R_{n,\ell}(r)|^2$ der $4f$ -Schale ist verglichen mit den benachbarten $6s$ - oder $5p$ -Schalen deutlich kernnäher. Die $4f$ -Schale ist stark um den Kern lokalisiert. Durch die vielen, weiter außen liegenden Schalen wird sie von äußeren Einflüssen abgeschirmt. Energetisch gesehen gehört die $4f$ -Schale zwar zu den „ungünstigsten“ der Seltenen Erden, nimmt aber dennoch nicht an der chemischen Bindung teil. Hieraus resultiert die große chemische Ähnlichkeit der Seltenen Erden, die sich nur in der Bevölkerung dieser Schale unterscheiden.



Die Seltenen Erden sind daher grundsätzlich für den Einsatz in der Opto- und Telekommunikationselektronik prädestiniert. Durch den Einsatz unterschiedlicher Seltener Erden ist es möglich, einen Großteil des sichtbaren Spektralbereichs abzudecken. Um deren Vorzüge nutzen zu können, müssen jedoch zunächst eine Reihe von Voraussetzungen erfüllt werden.

Die Seltenen Erden müssen so in ein geeignetes Material eingebracht werden, dass eine effiziente Anregung der gewünschten $4f$ -Zustände möglich ist. Als geeignete Kombination hat sich Elektrolumineszenz in Halbleitern mit großer Bandlücke erwiesen. Während des Wachstums dotierte GaN-Schichten zeigen Elektrolumineszenz in den Grundfarben blau, grün und rot [STEC 99]. Die Vorzüge dieser Technik liegen darin, dass die beobachteten Lumineszenzeffekte in einem weiten Temperaturbereich ähnlich effizient sind – Raumtemperatur mit eingeschlossen. Dieses Verhalten ist auf die schwache Kopplung der $4f$ -Elektronen an das umliegende Gitter zurückzuführen. Normalerweise erleichtern Phononen die strahlungslose Abregung. Die Lumineszenz ist dann häufig schon bei Raumtemperatur massiv unterdrückt (*quenching*).

4.3 Die 4f-Schale

4.3.1 Quantenmechanische Beschreibung

Die 4f-Schale ist eine der, energetisch gesehen, äußeren Schalen der Seltenen Erden. Die Elektronenschalen von Atomen werden durch die zeitunabhängige oder stationäre *Schrödinger*-Gleichung beschrieben:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}, t) = E \psi(\vec{r}, t). \quad (4.1)$$

Das Potential $V(\vec{r})$ beschreibt dabei das Kernpotential, in dem sich die Elektronen bewegen. Durch die Wahl von Kugelkoordinaten lässt sich die Lösung ψ dieser Differentialgleichung leichter in zwei Komponenten zerlegen. Die Radialwellenfunktion $R_{n\ell}(r)$ und die von den Winkeln θ und φ abhängige Komponente $\Theta_{\ell m}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)$ faktorisieren. Mit $x = \frac{r}{r_1}$ gilt für die radiale Komponente [BERG 92]

$$R_{n\ell}(x) = N_{n\ell} e^{-\frac{x}{n}} x^\ell \sum_{i=0}^{n-(\ell+1)} \beta_i x^i, \quad \beta_i = \begin{cases} -\frac{2}{n} \frac{n-(i+\ell)}{i(i+2\ell+1)} \cdot \beta_{i-1} & \text{für } i > 0, \\ 1 & \text{für } i = 0 \end{cases}. \quad (4.2)$$

Die Parameter β_i sind rekursiv definiert und hängen ebenfalls von den Indizes n und ℓ ab. Der Normierungsfaktor für diese Verteilung ist gegeben durch

$$N_{n\ell} = \left[r_1^3 \int_0^\infty R_{n\ell}^2(x) x^2 dx \right]^{-1}. \quad (4.3)$$

In Abbildung 4.1 wird die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|R_{n,\ell}(r)|^2$ für die 4f-Schale anderen gegenübergestellt.

Der winkelabhängige Teil wird am einfachsten mit den Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators \hat{L} beschrieben. Es handelt sich dabei um die sogenannten Kugelflächenfunktionen $\mathcal{Y}_\ell^m(\theta, \varphi)$. Die θ -Abhängigkeit wird dabei mit den verallgemeinerten *Legendre*-Polynomen $\mathcal{P}_\ell^m(\cos \theta)$ beschrieben. Sie ergeben sich wie folgt aus den *Legendre*-Polynomen $\mathcal{P}_\ell(\cos \theta)$:

$$\mathcal{P}_\ell^m(x) := \sqrt{\frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} (1-x^2)^{\frac{\ell}{2}} \frac{d^m \mathcal{P}_\ell(x)}{dx^m} \quad (4.4)$$

Nach dem Einsetzen von $x = \cos \theta$ lassen sich die Kugelflächenfunktionen schreiben als

$$\mathcal{Y}_\ell^m(\theta, \varphi) := \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \mathcal{P}_\ell^{|m|}(\cos \theta) \cdot e^{im\varphi}. \quad (4.5)$$

Traditionell beschreibt θ den Winkel zur z -Achse eines kartesischen Koordinatensystems, während φ die Rotation in der zu z normalen Ebene bezeichnet. Die Verteilungen werden mit höherer Ordnung zunehmend komplizierter. Für die 4f-Schale sind diese in Abbildung 4.2 dargestellt. Nach dem *Pauli*-Prinzip können die sieben m -Unterzustände mit bis zu 14 Elektronen bevölkert werden.

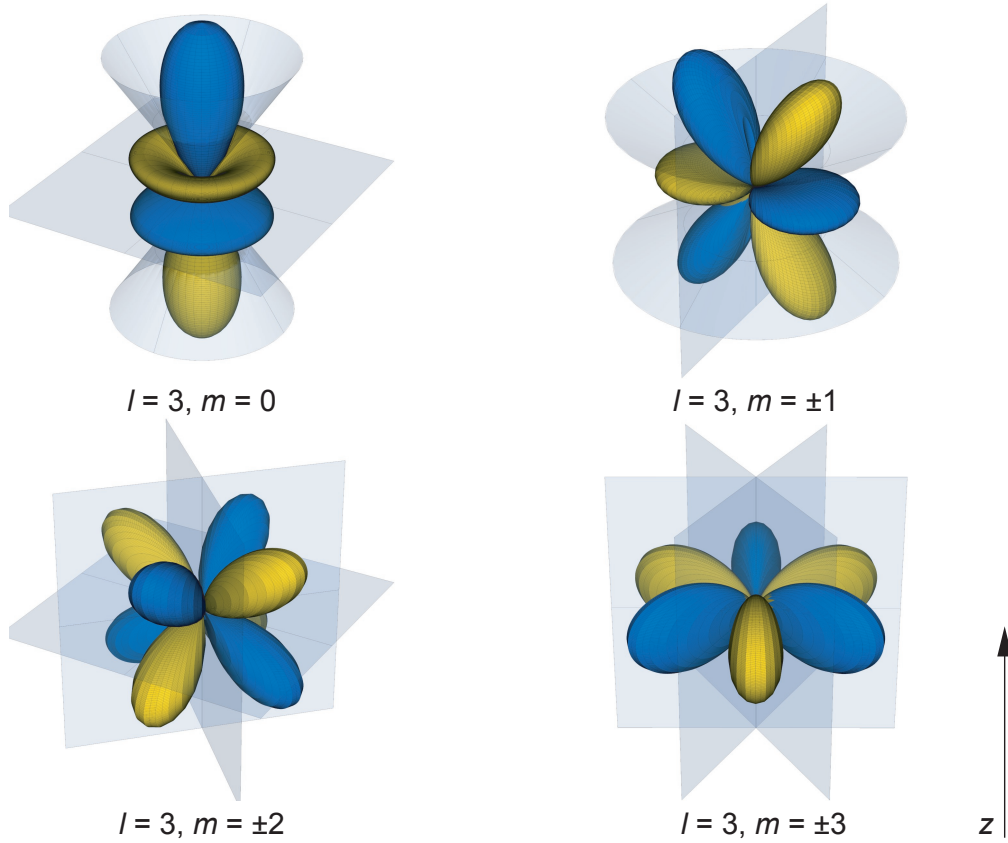
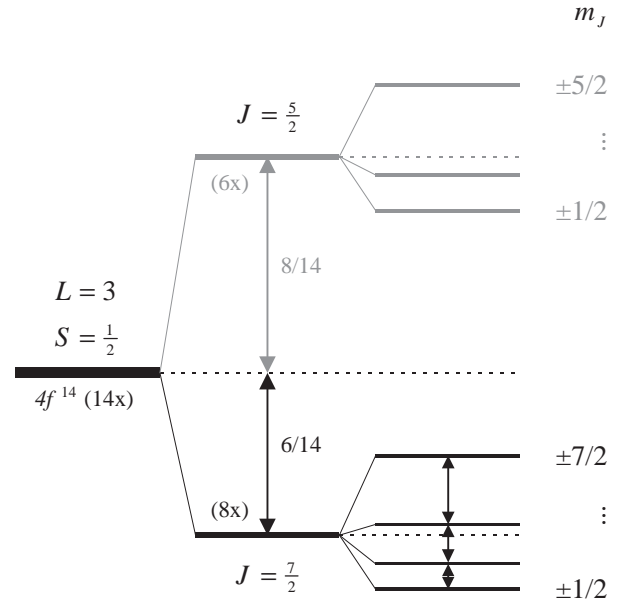


Abbildung 4.2: Der winkelabhängige Teil der Wellenfunktion der 4f-Elektronen wird durch die Kugelflächenfunktionen $\mathcal{Y}_3^m(\theta, \varphi)$ beschrieben. Für die Fälle $m \neq 0$ unterscheiden sich die Zustände gleichen Betrags durch eine Drehung um $\frac{90^\circ}{|m|}$ in der x - y -Ebene. Die negative Amplitude der Kugelflächenfunktionen ist in blau dargestellt. Die Knotenebenen der Verteilungen sind durch die Bedingung $\mathcal{Y}_\ell^m(\theta, \varphi) = 0$ gegeben und hier als semitransparente Flächen dargestellt.

Abbildung 4.3: Dem dreifach positiv geladenen Ytterbium-Ion fehlt ein Elektron in der $4f$ -Schale. Dieses Loch verhält sich ähnlich wie ein Elektron mit Spin $S = \frac{1}{2}$. Zusammen mit dem Bahndrehimpuls $L = 3$ der $4f$ -Schale führt die Spin-Bahn-Kopplung zu einer Aufspaltung des $4f$ -Niveaus in Zustände mit $J = \frac{5}{2}$ und $\frac{7}{2}$. Dieser Effekt wird auch als Feinstrukturaufspaltung bezeichnet. Bei einer rein elektrischen Wechselwirkung wird die Entartung der m_J -Unterzustände nicht vollständig aufgehoben. Unterzustände mit gleichem $|m_J|$ bilden die sogenannten *Kramers-Dubletts*.



4.3.2 Kramers-Dubletts

Die $4f$ -Schale wird durch die äußeren Elektronenschalen der Seltenen Erden gut, jedoch nicht vollständig von den Einflüssen von benachbarten Atomen abgeschirmt. Im Fall des dreifach positiv geladenen Ytterbium Yb^{3+} fehlt der $4f$ -Schale ein einzelnes Elektron. Da dieses Loch als Spiegelbild des Falles betrachtet werden kann, in dem genau ein Elektron vorhanden ist, besitzt die $4f$ -Schale einen Gesamtspin von $S = \frac{1}{2}$. Zusammen mit dem Bahndrehimpuls von $L = 3$ der Schale führt die $L \cdot S$ -Kopplung zu einer energetischen Aufspaltung des $4f$ -Niveaus in zwei Unterniveaus. Die Drehimpulse addieren sich im quantenmechanischen Sinne nach

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}, \quad J = |L - S|, \dots, L + S.$$

Für J ergeben sich demnach zwei mögliche Werte: $J = \frac{5}{2}$ bzw. $J = \frac{7}{2}$. Die Quantenzahlen J und m_J stellen in diesem System „gute“ Quantenzahlen dar, solange wie die Aufspaltung durch die Spin-Bahn-Kopplung die Aufspaltung durch andere Effekte deutlich überwiegt. Diese Aufspaltung der m -Unterzustände infolge der Spin-Bahn-Kopplung wird auch Feinstrukturaufspaltung genannt. Dadurch entstehen im Falle des Yb^{3+} zwei Untergruppen. In Abwesenheit von Magnetfeldern wird die Entartung der beiden Zustände durch einen elektrischen Feldgradienten nur teilweise aufgehoben. Die m -Unterzustände spalten dann lediglich nach ihrem Betrag auf. Sie bilden die sogenannten *Kramers-Dubletts*: drei für den $\frac{5}{2}$ - und vier für den $\frac{7}{2}$ -Zustand. Letzterer Zustand liegt für das Yb^{3+} -Ion energetisch günstiger (siehe Abbildung 4.3).

4.3.3 Wechselwirkung von Quadrupolmomenten

Nach Abragam und Bleaney [ABRA 70] wird die durch die Wechselwirkung des Quadrupolmoments der Elektronenhülle mit dem Quadrupolmoment des Kerns verursachte Aufspaltung der Energieniveaus durch

$$\Delta E_Q^{4f}(T) := -\frac{1}{4}e_c^2 Q_{\text{Kern}}(1 - R_Q) \alpha_J \langle r^{-3} \rangle_{4f} \cdot Q_{4f}(T) \quad (4.6)$$

beschrieben. Neben dem *Stevens*-Faktor α_J und dem Abschirmungsfaktor R_Q gehen darin das radiale Moment $\langle r^{-3} \rangle$ sowie das temperaturabhängige Quadrupolmoment $Q_{4f}(T)$ der 4f-Schale ein. Das Quadrupolmoment der 4f-Schale ergibt sich aus den temperaturabhängigen Besetzungswahrscheinlichkeiten n_{m_J} der m_J -Unterzustände:

$$Q_{4f}(T) := \langle 3m_J^2 - J^2 \rangle_T^{4f} = \sum_{m_J} n_{m_J}(T) \langle m_J | 3m_J^2 - J^2 | m_J \rangle \quad (4.7)$$

$$\text{mit } \sum_{m_J} n_{m_J}(T) = 1.$$

Der Beitrag eines Zustands zum mittleren Quadrupolmoment hängt offensichtlich nicht von dem Vorzeichen von m_J ab. Die durch die $L \cdot S$ -Kopplung bewirkte Aufspaltung ist mit rund 15000 K so stark, dass der Einfluss des $\frac{5}{2}$ -Zustands bei rein thermischer Anregung vernachlässigt werden kann. Für den $\frac{7}{2}$ -Grundzustand können folgende Werte für die 4f-Elektronenschale angenommen werden [ZEVI 88, TOMA 90]:

$$\langle m_J | 3m_J^2 - J^2 | m_J \rangle = \begin{cases} -15 & \text{für } m_J = \pm \frac{1}{2} \\ -9 & \text{für } m_J = \pm \frac{3}{2} \\ 3 & \text{für } m_J = \pm \frac{5}{2} \\ 21 & \text{für } m_J = \pm \frac{7}{2}. \end{cases} \quad (4.8)$$

Die Besetzungswahrscheinlichkeiten $n_{m_J}(T)$ der einzelnen Unterniveaus sind eng verknüpft mit deren Position auf der Energieskala. Je größer die Aufspaltung, desto stärker werden die energetisch günstigeren Zustände bevorzugt besetzt. Ebenso gilt, dass die Besetzung gleichmäßiger wird, wenn die Temperatur steigt.

Aufspaltung der 4f-Schale durch den elektrischen Feldgradienten

Die Aufspaltung der m -Unterzustände der 4f-Elektronenschale der Seltenen Erden unterliegt den selben Gesetzmäßigkeiten wie der Kern. Die Aufspaltung erfolgt gemäß

$$E_Q = \frac{3m_J^2 - J(J+1)}{4J(2J-1)} \cdot e_c Q_{4f} V_{zz}. \quad (4.9)$$

Die Stärke der Aufspaltung wird auch hier mit Hilfe der Quadrupolkopplungskonstante ν_Q angegeben:

$$\nu_Q = \frac{e_c Q_{4f} V_{zz}}{h}.$$

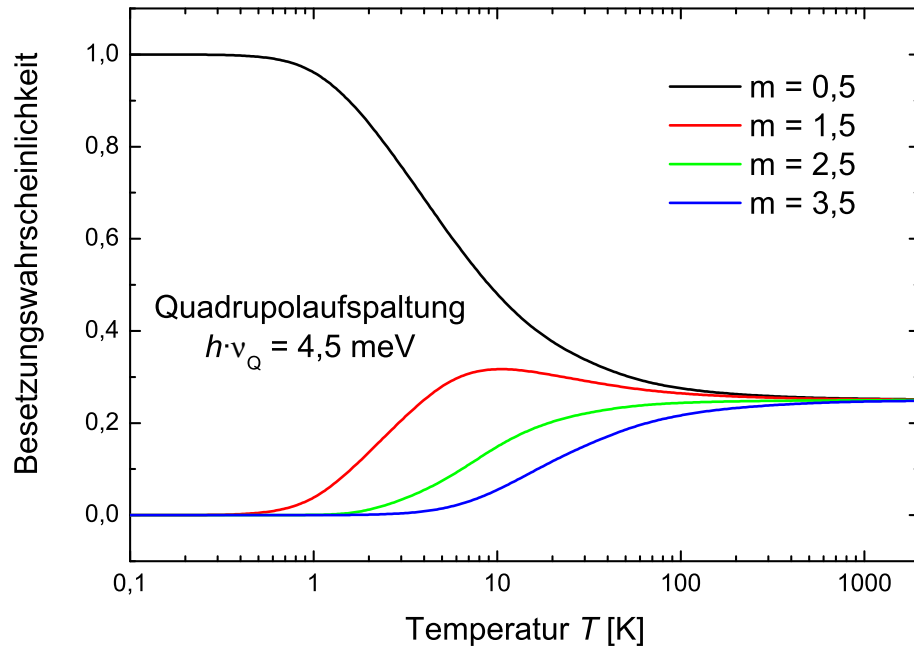


Abbildung 4.4: Temperaturabhängigkeit der Besetzungswahrscheinlichkeit der m -Unterzustände des $\frac{7}{2}$ -Grundzustands der $4f$ -Elektronenschale von Yb^{3+} für eine Aufspaltung von $h\nu_Q = +4,5 \text{ meV}$. Eine Gleichverteilung tritt ab rund 500 K ein. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten unterscheiden sich für positive und negative Feldgradienten, weil die Aufspaltung der *Kramers*-Dubletts hier nicht äquidistant ist.

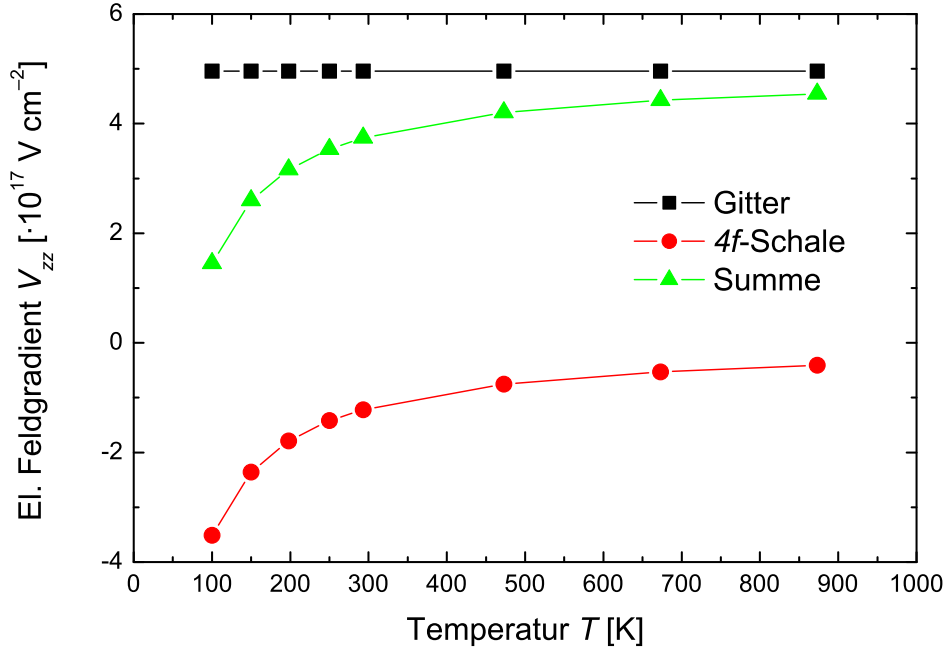


Abbildung 4.5: Simulation der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Feldgradienten bei einer Aufspaltung von etwa +4,5 meV und einem Gitterfeldgradienten von $+4,95 \cdot 10^{17} \text{ V cm}^{-2}$.

Auf die Elektronenschale wirkt vor allem der Gitterfeldgradient V_{zz} , der gleichzeitig die Vorzugsachse eines Systems mit hexagonaler Grundstruktur festlegt. Über die Energiedifferenzen der einzelnen m -Unterniveaus kann die *Boltzmann*-Verteilung der 4f-Schale über die verschiedenen Zustände bestimmt werden:

$$n_{m_J}(T) = n_0 \cdot e^{-\frac{E_{m_J}}{kT}}, \quad n_0 = \left[\sum_{m_J} e^{-\frac{E_{m_J}}{kT}} \right]^{-1}. \quad (4.10)$$

Ist die z -Komponente des Gitterfeldgradienten positiv, liegt das *Kramers*-Dublett mit $m_J = \pm \frac{1}{2}$ energetisch gesehen am günstigsten. Ansonsten stellt das $\pm \frac{7}{2}$ -Dublett den Grundzustand dar.

Bedingt durch die für die elektrische Wechselwirkung typischen ungleichen Energieabstände zwischen den *Kramers*-Dubletts ist insbesondere im Bereich niedriger Temperaturen – also genau dort, wo der größte Einfluss der 4f-Schale erwartet wird – für positiven bzw. negativen elektrischen Gitterfeldgradienten eine Abweichung im Verlauf des effektiven Quadrupolmoments der 4f-Schale zu erwarten (siehe Abbildungen 4.3 und 4.5). Die Abstände nehmen mit zunehmendem m_J zu. Die beiden möglichen Grundzustände haben ein unterschiedliches Quadrupolmoment. Daher ist für negative

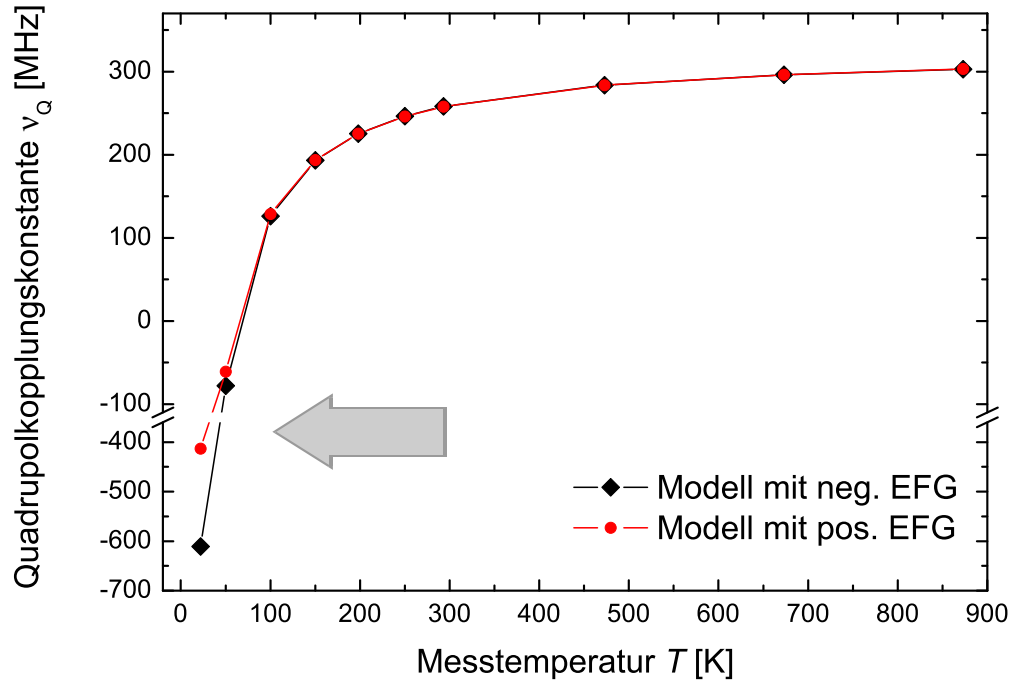


Abbildung 4.6: Der Kurvenverlauf für Gitterfeldgradienten mit gleichem Betrag aber entgegengesetztem Vorzeichen unterscheidet sich nur im Bereich niedriger Temperaturen (grauer Pfeil). Das Vorzeichen des elektrischen Feldgradienten selbst kann mit der γ - γ -PAC-Methode grundsätzlich nicht direkt gemessen werden. Die negativen Werte für die Quadrupolfrequenz symbolisieren den Vorzeichenwechsel des Gitterfeldgradienten.

Gitterfeldgradienten zu erwarten, dass die Besetzung der nächsthöheren $|m_J|$ -Zustände erst bei höheren Temperaturen einsetzt. Dadurch beginnt die Abnahme des von der $4f$ -Schale erzeugten Feldgradienten erst bei höheren Temperaturen und die Kurve verläuft bei niedrigen Temperaturen steiler. Eine Unterscheidung zwischen positivem und negativem Vorzeichen des vorliegenden elektrischen Feldgradienten des Gitters ist also wie in Abbildung 4.6 zu sehen über den Kurvenverlauf im Bereich niedriger Temperaturen zumindest theoretisch möglich.

Der indirekte Ansatz zur Bestimmung des Vorzeichens des von einem Gitter verursachten elektrischen Feldgradienten stellt insbesondere in Anbetracht der Tatsache, dass über die gestörte γ - γ -Winkelkorrelation nur dessen Betrag bestimmt werden kann, eine interessante und nützliche Erweiterung der Messmethode dar. Diese Information kann ansonsten lediglich mit *Mößbauer*-Spektroskopie, beispielsweise mit dem Isotop ^{174}Yb [TOMA 90], oder mit β - γ -PAC gewonnen werden.

Der verwendete Ansatz erfordert die Annahme, dass die Fluktuationen zwischen den einzelnen m_J -Unterzuständen so schnell stattfinden, dass sich das Quadrupolmoment effektiv mittelt. Dies bedeutet, dass sich die Ausrichtung des Quadrupolmoments der $4f$ -Schale so schnell ändert, dass der Spin des Kerns, an den auch das Quadrupolmoment des Kerns gekoppelt ist, diesem nicht mehr folgen kann. Dafür muss die Proben temperatur deutlich höher liegen als die von dem Gitterfeldgradienten verursachte energetische Aufspaltung der Elektronenschale.

Wechselwirkung mit dem Quadrupolmoment des Kerns

Durch das Einsetzen der Werte aus (4.8) und der Gleichung (4.10) in Gleichung (4.7) bzw. (4.6) kann der Beitrag der $4f$ -Schale zur Aufspaltung der Kernniveaus berechnet werden. Damit ist der am Kernort beobachtete elektrische Feldgradient nicht mehr nur vom Gitterfeldgradienten abhängig, dessen Temperaturabhängigkeit typischerweise schwach ist. Es ist auch ein stark temperaturabhängiger Beitrag von der $4f$ -Schale zu erwarten, deren Eigenschaften wiederum auch mit dem Gitterfeldgradienten verknüpft sind.

5 Probenpräparation

5.1 Die verwendeten PAC-Isotope

5.1.1 Das PAC-Isotop $^{172}\text{Lu} \xrightarrow{\text{EC}} \text{Yb}$

Das Isotop ^{172}Lu zerfällt vornehmlich via Elektroneneinfang in hochangeregte Zustände des ^{172}Yb . Ein Großteil (etwa 65 %) der Zerfälle bevölkert den 2073 keV-Zustand im ^{172}Yb [FIRE 96]. Das Isotop verfügt über eine γ - γ - γ -Doppelkaskade, die für eine Anwendung der PAC-Messmethode gut geeignet ist. Insbesondere das höher gelegene 3^+ -Niveau bei 1172 keV besitzt mit 8,14 ns eine brauchbare Halbwertszeit. Die Halbwertszeit des anderen Zwischenniveaus mit Spin 2^+ bei 79 keV ist mit 1,65 ns verhältnismäßig kurz. Abbildung 5.1 zeigt den Ausschnitt des Zerfallsschemas von ^{172}Lu mit den für die Durchführung von PAC-Experimenten relevanten Übergängen. Die zugehörigen Daten sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Die erste Kaskade beginnt mit einem 91 keV-Übergang vom 1263 keV 4^+ -Niveau in das 1172 keV 3^+ -Niveau, das eine Halbwertszeit von 8,14 ns besitzt [NDS 75/2]. Der Zwischenzustand wird vor allem über den anschließenden 1094 keV-Übergang (62,5 %), aber auch über den 912 keV-Übergang (15,5 %) entvölkert^{a)}. Die Halbwertszeit des Zwischenniveaus befindet sich in der selben Größenordnung wie beispielsweise die des häufig eingesetzten PAC-Sondenkerns ^{181}Hf (vgl. Abschnitt 5.1.2). Das Quadrupolmoment Q des Zwischenniveaus ist mit 2,87(41) b um ca. 20 % größer als bei ^{181}Hf . Zusammen mit der theoretischen Anisotropie von $A_{22} = 0,367(15)$ erfüllt diese Kaskade die Anforderungen für aussagekräftige PAC-Experimente.

Die zweite Kaskade beginnt mit dem zweiten Übergang der ersten Kaskade und einer Energie von 1094 keV. Der Übergang führt in das 79 keV 2^+ -Niveau. Dessen Halbwertszeit beträgt 1,65(5) ns und ist somit vergleichsweise kurz. Der zweite Übergang ist stark konvertiert, daher ist die Intensität mit 10,6(5) % nicht merklich höher als bei dem 91 keV-Übergang. Das Quadrupolmoment ist mit 2,16(37) b in etwa so groß wie bei ^{181}Hf . Die Anisotropie dieser Kaskade ist mit der der ersten Kaskade vergleichbar, besitzt aber entgegengesetztes Vorzeichen. Sie beträgt $A_{22} = -0,392(8)$. Aufgrund der kurzen Lebensdauer dieser Kaskade ist nicht zu erwarten, dass sie primär zur Informationsgewinnung genutzt werden kann. Das nutzbare Zeitfenster von ca. 10 Halbwertszeiten ist dafür mit 17 ns in Verbindung mit dem zugehörigen Quadrupolmoment zu kurz. Es ist allerdings denkbar, dass die Spektren zur Validierung der Resultate aus der ersten Kaskade herangezogen werden können.

^{a)}Die Angaben zu den Übergangswahrscheinlichkeiten sind absolut (γ pro ^{172}Lu -Zerfall).

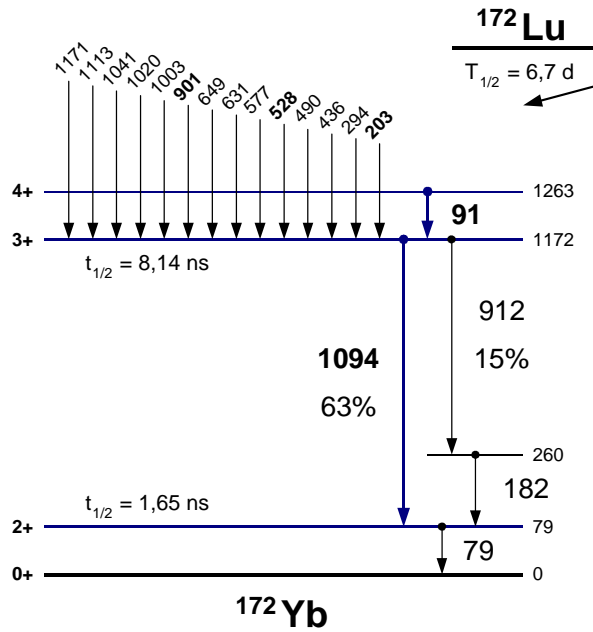


Abbildung 5.1: Das komplette Zerfallsschema des ^{172}Lu umfasst für eine übersichtliche Darstellung zu viele γ -Übergänge und ist daher auf die für PAC relevanten beschränkt dargestellt. Die PAC-Doppelkaskade besteht aus drei direkt aufeinander folgenden γ -Übergängen mit 91–1094–79 keV. Daten entnommen aus [FIRE 96, NDS 75/2].

Kaskade		91–1094 keV	1094–79 keV
Energie Zwischenniveau [keV]	E_i	1172	79
Spin Zwischenniveau	s_i^π	3^+	2^+
Anisotropiekoeffizienten ^{a)}	A_{22}	0,367(15)	–0,392(8)
	A_{44}	0,021(24)	–0,059(11)
Halbwertszeit [ns]	$t_{\frac{1}{2}}$	8,14(17)	1,65(5)
Quadrupolmoment [b]	Q	2,87(41)	2,16(37)
Magnetisches Moment	μ	+0,65(4) μ_K	+0,669(16) μ_K
Population Startlinie [%]		4,54(24)	62,5(25)

Tabelle 5.1: Das Isotop ^{172}Lu zerfällt über Elektroneneinfang in einen hochangeregten Zustand des ^{172}Yb . Die Abregung findet u.a. über eine Doppelkaskade statt. Hier sind die für PAC-Experimente relevanten Daten dieser Kaskaden zusammengefasst. [NDS 75/2]

^{a)}Gewichteter Mittelwert

Beide Kaskaden besitzen stark asymmetrische Energien. Dies ist eine besondere Herausforderung, weil Detektionssysteme in der Regel auf ähnliche Energien für Start- und Stopp-Signale optimiert sind, die sich in einem Energiebereich bis zu etwa 500 keV befinden. Für höhere γ -Energien sinkt die Nachweiswahrscheinlichkeit drastisch. Außerdem treten Störeffekte, z.B. durch *Compton*-Streuung, auf. Der lineare Absorptionskoeffizient für *Compton*-Effekt beträgt für BaF₂ bei 1 MeV nach Abbildung 5.6 nur noch rund $0,3 \text{ cm}^{-1}$.

Die Doppelkaskade ermöglicht es den elektrischen Feldgradienten am Kernort zwei mal im Abstand von wenigen ns zu testen. Dies ist von großem Nutzen bei der Untersuchung von sogenannten *after-effects*, die häufig in Verbindung mit Kernen auftreten, die über Elektroneneinfang zerfallen [FALK 70]. Diese sind eng mit den Relaxationsprozessen in der durch den Zerfall angeregten Elektronenhülle des zugehörigen Kerns verbunden. Es ist bekannt, dass unabgeschlossene, hier insbesondere auch meistens kernnahe Elektronenschalen, hohe elektrische Feldgradienten verursachen können. Sie überlagern sich mit denen, die von dem Gitter und/oder an die Sonde angelagerten Defekten verursacht werden.

Dieses Isotop ist bereits vor einiger Zeit auf seine PAC-Tauglichkeit untersucht worden [FORK 69, RASE 70]. In der Literatur finden sich seitdem nur einige wenige Publikationen. Von Krolas et al. wurden mit diesem Sondenkern beispielsweise Ytterbium-Compounds untersucht. [RAMS 96, KROL 99]

5.1.2 Das PAC-Isotop $^{181}\text{Hf} \xrightarrow{\beta^-} \text{Ta}$

Das Hafniumisotop ^{181}Hf besitzt einige für PAC-Experimente sehr vorteilhafte Eigenschaften. Durch das große Quadrupolmoment $Q = 2,36(5) \text{ b}$ [SCHA 97] und die großen Anisotropiekoeffizienten (vgl. Tabelle 5.2) liefert dieser Sondenkern Spektren mit einer vergleichbaren Qualität wie das Standardisotop ^{111}In . Das Element Hafnium befindet sich jedoch nicht in den Hauptgruppen des Periodensystems, sondern gehört zu den sogenannten Übergangsmetallen. Die Lebensdauer des $\frac{5}{2}^+$ -Zwischenzustands liegt mit 10,8 ns im mittleren Bereich. Die PAC-Kaskade ist in Abbildung 5.2 dargestellt.

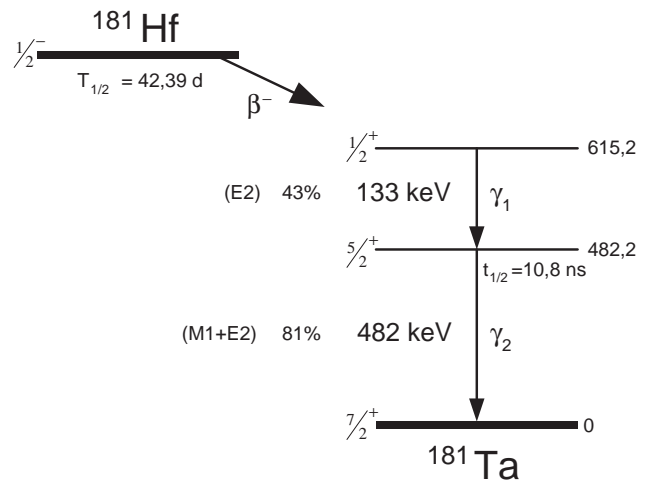
5.2 Effektive Anisotropie der 91–1094 keV-Kaskade

Die am häufigsten eingesetzten PAC-Kerne zeichnen sich durch relativ überschaubare Zerfallsspektren aus. Während dies für das Isotop ^{181}Hf auch der Fall ist, umfasst das Zerfallsspektrum des ^{172}Lu über hundert Übergänge, die teilweise stark konvertiert sind. Durch die vielen γ -Linien entsteht gerade im Bereich der 91 keV-Linie, die hier als Start-Signal verwendet wird, ein erheblicher *Compton*-Untergrund. Neben der 91 keV-Linie wird das 1172 keV-Niveau auch noch von anderen Übergängen mit höheren Energien bevölkert. Problematisch ist, dass gerade diese Übergänge auch koinzident mit dem als Stopp-Signal verwendeten 1094 keV-Übergang sind. Durch ihre teilweise recht hohe Energie ist die Wahrscheinlichkeit für einen *Compton*-Effekt im Szintillationskristall des Detektors sehr hoch. Die Wahrscheinlichkeit, dass diese gestreuten Quanten eine Ener-

Kaskade		137–482 keV
Energie Zwischenniveau [keV]	E_i	482
Spin Zwischenniveau	s_i^π	$\frac{5}{2}^+$
Anisotropiekoeffizienten	A_{22}	−0,288
	A_{24}	−0,062
	A_{42}	−0,318
	A_{44}	−0,076
Halbwertszeit [ns]	$t_{\frac{1}{2}}$	10,8
Quadrupolmoment [b]	Q	2,36(5)
Magnetisches Moment	μ	+3,24(5) μ_K
Population Startlinie [%]		43

Tabelle 5.2: Das Zerfallsspektrum des Isotops ^{181}Hf , das über β^- -Zerfall in einen angeregten Zustand des ^{181}Ta zerfällt, ist einfach. In den Energiespektren sind beide Übergänge auch beim Einsatz von BaF_2 -Detektoren klar zu trennen. Das Mutterisotop hat mit 42,4 d eine relativ große Halbwertszeit. [SCHA 97]

Abbildung 5.2: Das Zerfallsschema des Isotops ^{181}Hf enthält eine gut bevölkerte Kaskade, die sich für PAC-Experimente auszeichnet. Die Energien von 137 und 482 keV sind gut voneinander zu trennen [SCHA 97, FIRE 96]. Die Details zur Kaskade befinden sich in Tabelle 5.2.



Kaskade [keV]	A ₂₂	A ₄₄	Population γ_1 [%]
91–1094	0,356(12)	0,010(20)	4,54(24)
	0,354(16)	0,06(3) ^{a)}	
	0,420(20)	0,012(25) ^{b)}	
203–1094	−0,081(4)	0,013(9)	5,02(23)
528–1094	−0,173(17)	0,02(3)	4,04(18)
697–1094	−0,095(10)	−0,01(4)	6,1(3)
810–1094	−0,095(10)	0,008(17)	16,6(7)
901–1094	0,023(8)	−0,015(13)	29,8(13)

Tabelle 5.3: Die Anisotropiekoeffizienten der γ - γ -Kaskaden von ^{172}Lu (^{172}Yb), die das 1172 keV-Niveau über verschiedene Übergänge be- und über den 1094 keV-Übergang entvölkern [BUDZ 82, NDS 75/2].

^aH.F. Wagner et al. [WAGN 71]

^bH. Blumberg et al. [BLUM 67]

gie im Kristall deponieren, die in das 91 keV-Fenster der Messapparatur fällt, ist nicht vernachlässigbar.

Die konkurrierenden Kaskaden haben zum großen Teil Anisotropiekoeffizienten mit negativem Vorzeichen, sie sind also dem der eingesetzten Kaskade entgegengesetzt (vgl. Tabelle 5.3). Um das Gewicht der einzelnen Kaskaden zu bestimmen, muss zunächst der Anteil der Ereignisse, der in das Energiefenster fällt, bestimmt werden.

5.2.1 Der Compton-Effekt

In Materie können γ -Quanten an Elektronen gestreut werden. Sie verlieren dabei nicht ihre gesamte Energie, sie geben lediglich einen Teil an das Elektron in Form von kinetischer Energie ab. Zur theoretischen Beschreibung des Vorgangs wird ein elastischer Stoß an einem freien Elektron angenommen [SCHA 97]. Über Energie- und Impulserhaltungssatz lässt sich die auf das Elektron übertragene Energie in Abhängigkeit des Streuwinkels θ des Photons bestimmen. Für nicht-relativistische Fälle entspricht dies der kinetischen Energie und es gilt

$$E_e = E_\gamma \cdot \left[1 - \frac{1}{1 + \frac{E_\gamma}{m_0 c^2} \cdot (1 - \cos \theta)} \right]. \quad (5.1)$$

Mit größer werdendem Streuwinkel wird die auf das Elektron übertragene Energie ebenfalls größer. Ein maximaler Energieübertrag findet bei Streuung um 180° statt. Der

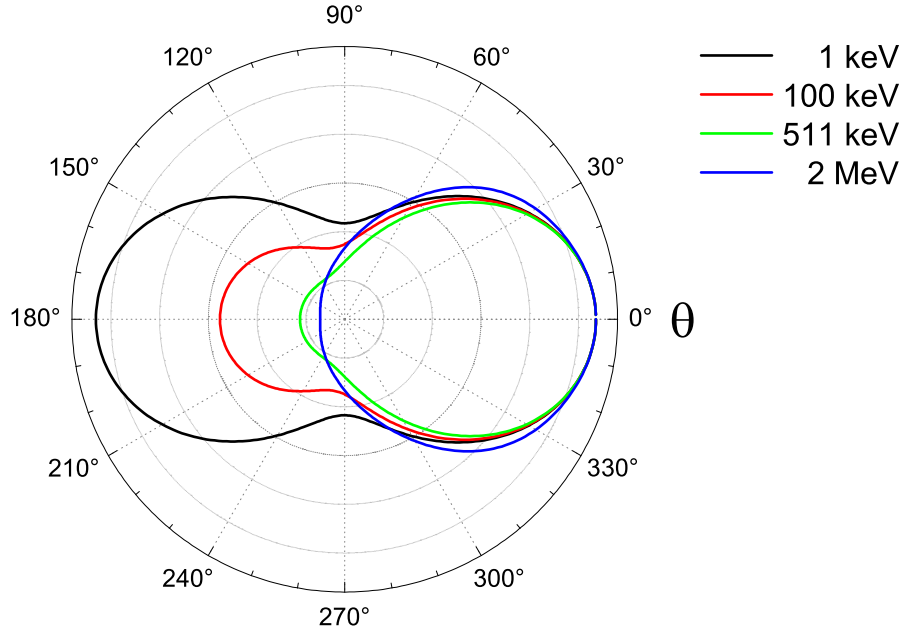


Abbildung 5.3: Die *Klein-Nishina*-Formel leitet sich aus der Quanten-Elektrodynamik ab und beschreibt die Winkelverteilung der gestreuten γ -Strahlung nach dem *Compton*-Effekt in Abhängigkeit der ursprünglichen γ -Energie (vgl. Gleichung 5.3). Die Fläche jeder einzelnen Verteilung ist auf 1 zu normieren. [LEOW 94]

cos-Term wird dabei -1 :

$$E_{e,\max} = E_{\gamma} \cdot \frac{1}{\frac{m_0 c^2}{2 \cdot E_{\gamma}} + 1}. \quad (5.2)$$

Durch die Winkelabhängigkeit des Energieübertrags entstehen in den γ -Spektren die charakteristischen *Compton*-Kanten, die bei $E_{e,\max}$ abbrechen. Darüber hinaus weisen sie eine deutliche Energieabhängigkeit auf, weil die Winkelverteilung für alle γ -Energien anisotrop ist.

Im allgemeinen wird die Winkelverteilung der γ -Strahlung nach der *Compton*-Streuung durch die *Klein-Nishina*-Formel beschrieben [LEOW 94]:

$$\frac{d\sigma_C}{d\Omega} = \frac{r_e^2}{2} \cdot \frac{1}{[1 + \gamma \cdot (1 - \cos \theta)]^2} \cdot \left[1 + \cos^2 \theta + \frac{\gamma^2 (1 - \cos \theta)^2}{1 + \gamma (1 - \cos \theta)} \right]. \quad (5.3)$$

Hierbei ist r_e der klassische Elektronenradius und $\gamma = \frac{E_{\gamma}}{m_0 c^2}$ das Verhältnis von γ -Energie zur Ruheenergie des Elektrons. Daraus geht hervor, dass für höhere γ -Energien die Vorwärtsstreuung stark bevorzugt ist (vgl. Abbildung 5.3). Infolgedessen kann die Zählrate innerhalb der *Compton*-Kante auch nicht als konstant angenommen werden.

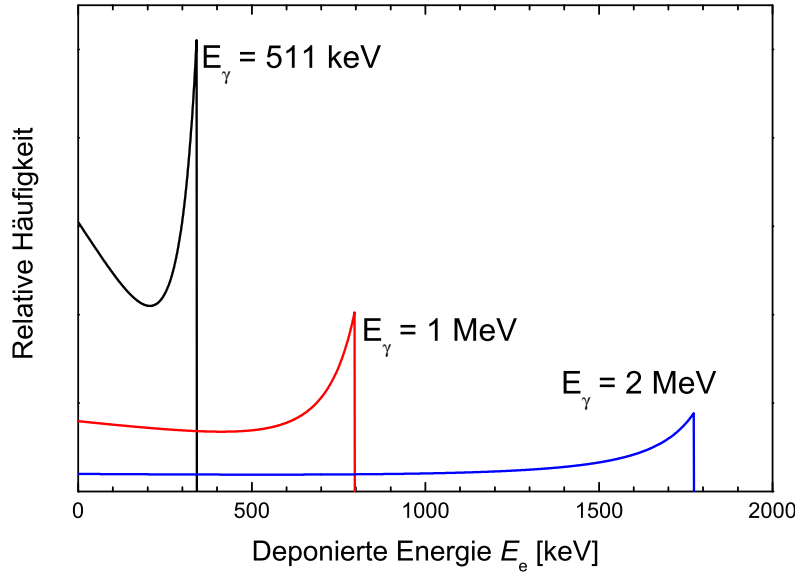


Abbildung 5.4: Insbesondere bei geringen γ -Energien kann das *Compton*-Spektrum nicht als uniform angenommen werden. Die Zählrate ist zu 0 keV und zu $E_{e,\max}$ hin erhöht (vgl. Gleichung 5.4). Zur Beschreibung eines realen Detektionssystems muss dieser Zusammenhang noch mit der entsprechenden Auflösungsfunktion gefaltet werden. [LEOW 94]

Vielmehr ist die Zählrate sowohl zu 0 keV wie auch zu $E_{e,\max}$ hin erhöht:

$$\frac{d\sigma}{dE_e} = \frac{\pi r_e^2}{m_0 c^2 \cdot \gamma^2} \cdot \left[2 + \frac{\left(\frac{E_e}{E_\gamma}\right)^2}{\gamma^2 \cdot \left(1 - \frac{E_e}{E_\gamma}\right)^2} + \frac{\frac{E_e}{E_\gamma}}{1 - \frac{E_e}{E_\gamma}} \left(\frac{E_e}{E_\gamma} - \frac{2}{\gamma}\right) \right]. \quad (5.4)$$

Diese Funktion bricht an der durch $E_{e,\max}$ gegebenen *Compton*-Kante ab. Durch die Faltung mit der Auflösungsfunktion des Detektionssystems kann sie an die vorliegende Situation angepasst werden. Anhand von Gleichung 5.4 ist es möglich, den Anteil des *Compton*-Spektrums zu berechnen, der in ein bestimmtes Energiefenster fällt.

5.2.2 Wirkungsquerschnitt des Compton-Effekts

Der Gesamtwirkungsquerschnitt für den *Compton*-Effekt an einem freien Elektron lässt sich durch Integration der *Klein-Nishina*-Gleichung (5.3) berechnen:

$$\sigma_C = 2\pi r_e^2 \cdot \left[\frac{1+\gamma}{\gamma^2} \left[\frac{2(1+\gamma)}{1+2\gamma} - \frac{1}{\gamma} \ln(1+2\gamma) \right] + \frac{1}{2\gamma} \ln(1+2\gamma) - \frac{1+3\gamma}{(1+2\gamma)^2} \right] \quad (5.5)$$

Für den Gesamtwirkungsquerschnitt ergibt sich hieraus eine prinzipielle, asymptotische Abhängigkeit von

$$\sigma_C \propto \frac{Z}{\gamma} \propto \frac{Z}{E_\gamma}, \quad (5.6)$$

da die Anzahl der verfügbaren Elektronen linear mit der Kernladungszahl wächst. Für die Anwendung bspw. in *Monte-Carlo*-Simulationen muss die Proportionalitätskonstante bekannt sein. Für das Material Bariumfluorid (BaF_2) ist diese Konstante bekannt, so dass der Gesamtwirkungsquerschnitt σ_C bzw. der lineare Absorptionskoeffizient μ_C für *Compton*-Effekt absolut angegeben werden kann. Aus dem linearen Absorptionskoeffizienten kann über das *Lambert-Beer*'sche Absorptionsgesetz unmittelbar der Anteil der γ -Quanten bestimmt werden, die beim Durchqueren eines Materials mit der Dicke d_K mit diesem in *Compton*-Wechselwirkung treten (vgl. Tabelle 5.4):

$$\frac{I_C}{I_0} = 1 - e^{-\mu_C \cdot d_K}. \quad (5.7)$$

Die Energieabhängigkeit ist in Abbildung 5.6 und E.2 zusammen mit der des anderen verwendeten Detektormaterials LSO dargestellt. Es ist klar zu erkennen, dass der *Compton*-Effekt in einem Bereich von 200 keV bis hin zu einigen MeV der dominante Prozess für Primärwechselwirkungen ist. In diesen Bereich fallen auch sämtliche konkurrierende γ -Übergänge aus Tabelle 5.3.

5.2.3 Kaskadenmischung durch Compton-Effekt

Neben der 91 keV-Linie populieren noch fünf weitere γ -Übergänge mit bekannten Anisotropiekoeffizienten den 1172 keV-Zustand im ^{172}Yb (vgl. Tabelle 5.3). Deren absolute Übergangswahrscheinlichkeiten liegen zwischen 4 und 30 %. Zur Berechnung der zu erwartenden Anisotropie müssen die Anisotropiekoeffizienten der einzelnen Kaskaden gewichtet werden entsprechend

- der absoluten Bevölkerung des Übergangs,
- der Wahrscheinlichkeit für den Nachweis über Photoeffekt für den 91 keV-Übergang bzw. über *Compton*-Effekt für alle anderen Übergänge, die den Zwischenzustand der Kaskade populieren und
- der Wahrscheinlichkeit für den Nachweis im 91 keV-Fenster im Falle des *Compton*-Effekts.

Die Werte zur Berechnung der zu erwartenden Anisotropie sind in Tabelle 5.4 dargestellt. Auf die Behandlung der A_{44} -Koeffizienten wurde verzichtet, da sie im Rahmen der Messfehler mit null verträglich sind.

Die meisten der konkurrierenden γ - γ -Kaskaden besitzen negative Anisotropiekoeffizienten A_{22} , die dem der verwendeten 91–1094 keV-Kaskade entgegengesetzt sind. Die *Compton*-Kante der 203 keV-Linie liegt unterhalb des betrachteten Energiefensters und

Kaskade	A_{22}	Pop. γ_1 [%]	$\mu_C \cdot d_K$ ^{b)}	$W_{C,91 \text{ keV}}$
91–1094	0,367(15) ^{a)}	4,54(24)	– ^{c)}	
203–1094	–0,081(4)	5,02(23)	0,922	– ^{d)}
528–1094	–0,173(17)	4,04(18)	0,831	0,239
697–1094	–0,095(10)	6,1(3)	0,793	0,163
810–1094	–0,095(10)	16,6(7)	0,770	0,131
901–1094	0,023(8)	29,8(13)	0,753	0,112
$\langle A_{22} \rangle$	0,131			

Tabelle 5.4: Die Wahrscheinlichkeit für eine *Compton*-Streuung ergibt sich aus dem linearen Absorptionskoeffizienten μ_C (vgl. Abbildung 5.6) und der Dicke des Detektionsvolumens. Die Wahrscheinlichkeit für ein Ereignis im 91 keV-Fenster (hier von 60 bis 120 keV) berechnet sich aus Gleichung 5.4. Durch die zusätzlichen Beiträge der anderen Kaskaden, die teilweise entgegengesetzte Anisotropie besitzen, wird die theoretische mittlere Anisotropie deutlich herabgesetzt. Die angegebenen Kaskadenenergien sind in keV. [NDS 75/2]

^{a)}Gewichteter Mittelwert aus Tabelle 5.3

^{b)}Die linearen Absorptionskoeffizienten wurden hier mit einer Kristalldicke von 2 cm verrechnet.

^{c)}Für die 91 keV-Linie wird über Photoeffekt Extinktion erreicht.

^{d)}Die *Compton*-Kante dieser γ -Linie liegt unterhalb des betrachteten Energiefensters.

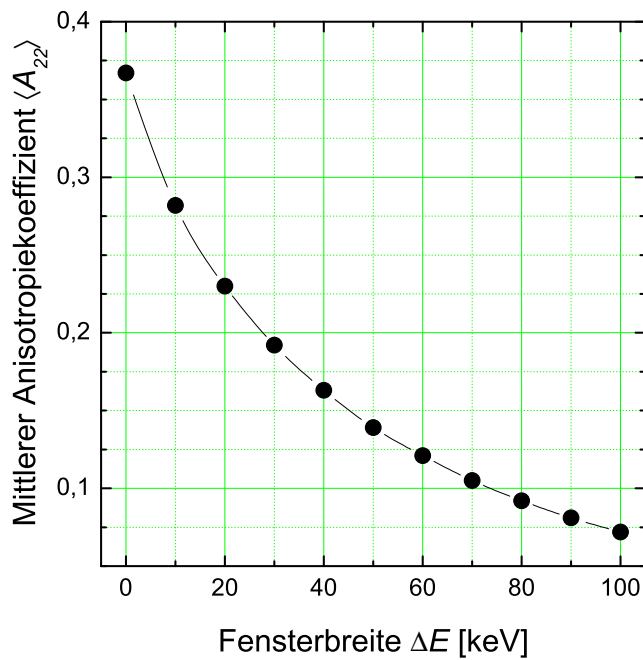


Abbildung 5.5: Der mittlere Anisotropiekoeffizient berechnet sich aus den Beiträgen der einzelnen γ - γ -Kaskaden um den gemeinsamen 3^+ -Zwischenenzustand. Mit zunehmender Breite des SCA-Fensters nimmt auch der Einfluss der anderen Kaskaden zu, da die Wahrscheinlichkeit für den Teilnachweis eines γ -Quants via *Compton*-Effekt steigt. Das Fenster ist symmetrisch um 90 keV gewählt.

hat daher keinen Einfluss auf die beobachtbare Anisotropie. Vor allem die Übergänge bei 528 und bei 810 keV tragen in etwa gleichem Maße zu einer erheblichen Reduktion der beobachtbaren Anisotropie bei. Die 901 keV-Linie hat zwar einen positiven Anisotropiekoeffizienten, dieser ist allerdings sehr klein und trägt somit auch zur Reduktion der beobachtbaren Anisotropie bei. Die beobachtbare Anisotropie bestimmt sich aus dem Mittelwert der einzelnen Anisotropiekoeffizienten. Für BaF_2 -Szintillationskristalle ergibt sich schließlich ein Wert von $\langle A_{22} \rangle = 0,131$. Aufgrund der *Compton*-Streuung in den Szintillatoren sinkt die Anisotropie der Kaskade auf etwa 36 % der ursprünglichen, theoretischen ab. Die Abhängigkeit der mittleren, beobachtbaren Anisotropie von der Breite der SCA-Fenster ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Für die hier dargestellte Rechnung wird das Fenster symmetrisch um 90 keV gewählt.

5.2.4 Einfluss der Energieauflösung des Detektionssystems

Der Anteil des *Compton*-Untergrunds innerhalb eines Energiefensters wird maßgeblich durch dessen Breite bestimmt. Daher wurde im Rahmen der Diplomarbeit von R. Valentini eine PAC-Anlage auf Szintillationskristalle aus dem Material Lutetium-Oxyorthosilikat (LSO) umgerüstet [VALE 05]. Dieses Material wird vor allem im Bereich der medizinischen Diagnostik in CT- und PET-Tomographen eingesetzt. Es vereint eine gute Energieauflösung, die der des NaI ähnlich ist, und eine hohe effektive Kernladungszahl, die zu einer im Vergleich zu BaF_2 verbesserten Nachweiswahrscheinlichkeit führt. Außerdem ist die Zeitauflösung dieses Szintillationsmaterials nur wenig schlechter als die des BaF_2 , das für die Zeitauflösung als Referenz bei PAC-Anwendungen gelten kann.

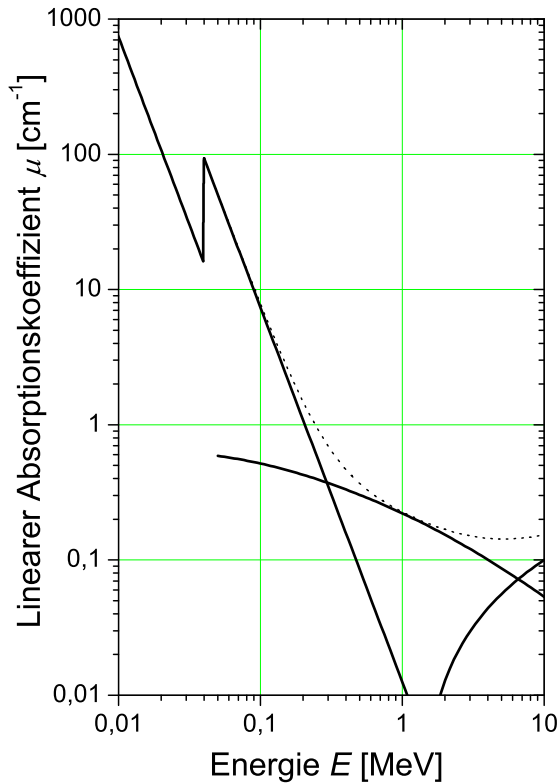


Abbildung 5.6: Der lineare Absorptionskoeffizient für das Szintillationsmaterial BaF_2 . Im Vergleich zu NaI besitzt es bereits eine größere effektive Kernladungszahl von $Z_{\text{eff}} = 52,8$, so dass der Verlauf des Absorptionskoeffizienten für Photoeffekt μ_{Photo} zu höheren Energien verschoben ist. [SAIN 92]

Die bessere Nachweiswahrscheinlichkeit im Photopeak (Abbildung E.2) trägt dazu bei, den *Compton*-Untergrund in den Energiespektren zu reduzieren, weil sich die Wahrscheinlichkeit für Mehrfachstreuung und letztendlich dadurch auf für Totalabsorption erhöht. Durch die bessere Energieauflösung können die Energiefenster schmäler gewählt werden. Die zur 91 keV-Linie gehörende Zählrate ändert sich durch die ebenfalls schmalere Linie nicht, aber der Beitrag der *Compton*-Kante würde dadurch verringert, da er näherungsweise uniform über das gesamte Energiefenster verteilt ist.

5.3 Herstellung der Sondenkerne

5.3.1 Herstellung von ^{181}Hf in Geesthacht

Der Sondenkern ^{181}Hf kann leicht durch Neutronenbestrahlung von natürlichem Hafnium gewonnen werden, da der Wirkungsquerschnitt für n-Einfang mit 14 b sehr groß ist. Dafür wird Hafnium mit natürlichem Isotopengemisch in eine Quarzampulle eingefüllt, die anschließend durch Abschmelzen versiegelt wird. Diese Ampulle wird mit dem Rohrpostsystem des Forschungsreaktors *FRG-1* (Abbildung 5.7) in Geesthacht in der Nähe

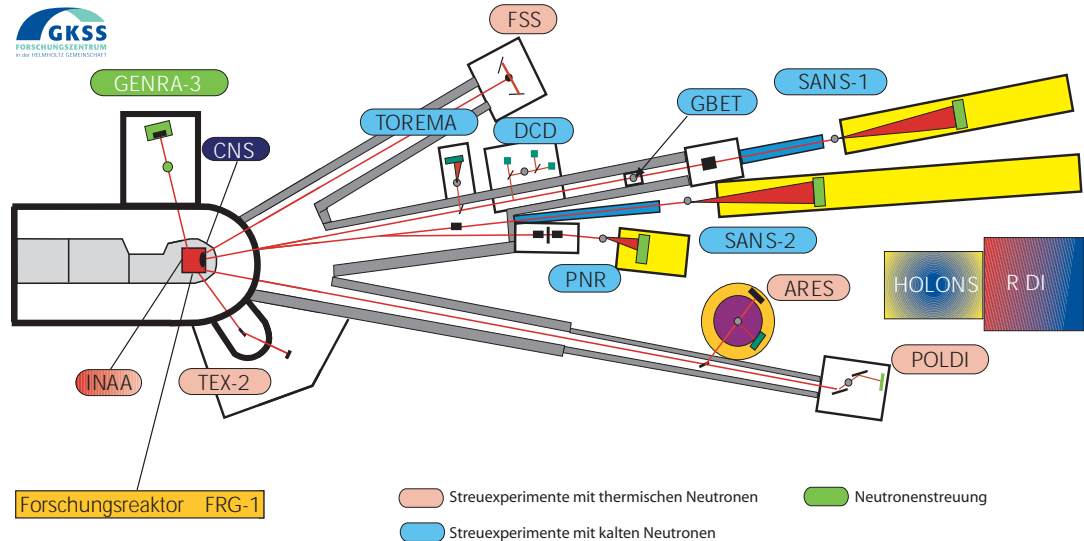


Abbildung 5.7: Das PAC-Isotop ^{181}Hf wurde durch Neutronenaktivierung von natürlichem Hafnium am Forschungsreaktor der GKSS in Geesthacht hergestellt. Dafür wurden die Quarzampullen mit Hafnium direkt im Reaktorkern mit thermischen Neutronen bestrahlt. Der Reaktor dient als Neutronenquelle für eine Vielzahl von verschiedenen Experimenten. [GKSS 03]

des Reaktorkerns für eine definierte Zeit mit thermischen Neutronen bestrahlt. Der *FRG-1* besitzt fünf feste Bestrahlungspositionen im Reaktorkern für Bestrahlungen zwischen 2 h und mehreren Monaten sowie ein Rohrpostsystem für kürzere Bestrahlungszeiten ab wenigen Sekunden. Der Fluß für thermische Neutronen an diesen Bestrahlungspositionen beträgt zwischen 2 und $9 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Schnelle Neutronen sind um einen Faktor 15 bis 50 unterdrückt. [GKSS 03]

Zur Herstellung der Isotopenmenge für eine Implantation am Bonner Isotopenseparator *BONIS* (siehe Abschnitt 5.3.3) werden 5 mg Hafniumoxid (HfO_2) im natürlichen Isotopengemisch für rund drei Wochen bei einem Neutronenfluß von $6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ aktiviert. Die gewünschte Kernreaktion ist $^{180}\text{Hf}(n, \gamma)^{181}\text{Hf}$. Natürliches Hafnium besteht zu 35,4 % aus ^{180}Hf . Bei der anschließenden Massentrennung und Implantation wird das ^{181}Hf vom Rest abgetrennt. Mit der hergestellten Menge ^{181}Hf können typischerweise um die 10 PAC-Proben implantiert werden.

5.3.2 Herstellung und Implantation von ^{172}Lu an ISOLDE

Der *Isotope Separator On-line* (ISOLDE) ist ein Großgerät des CERN. Es stellt Teilchenstrahlen aller möglichen Isobaren zur Verfügung, die leichter als Uran und ionisierbar sind. Für eine besonders nutzerfreundliche Handhabung ist die Steuerung des gesamten Geräts von einem Computerterminal aus möglich. ISOLDE stellt zwei voneinander

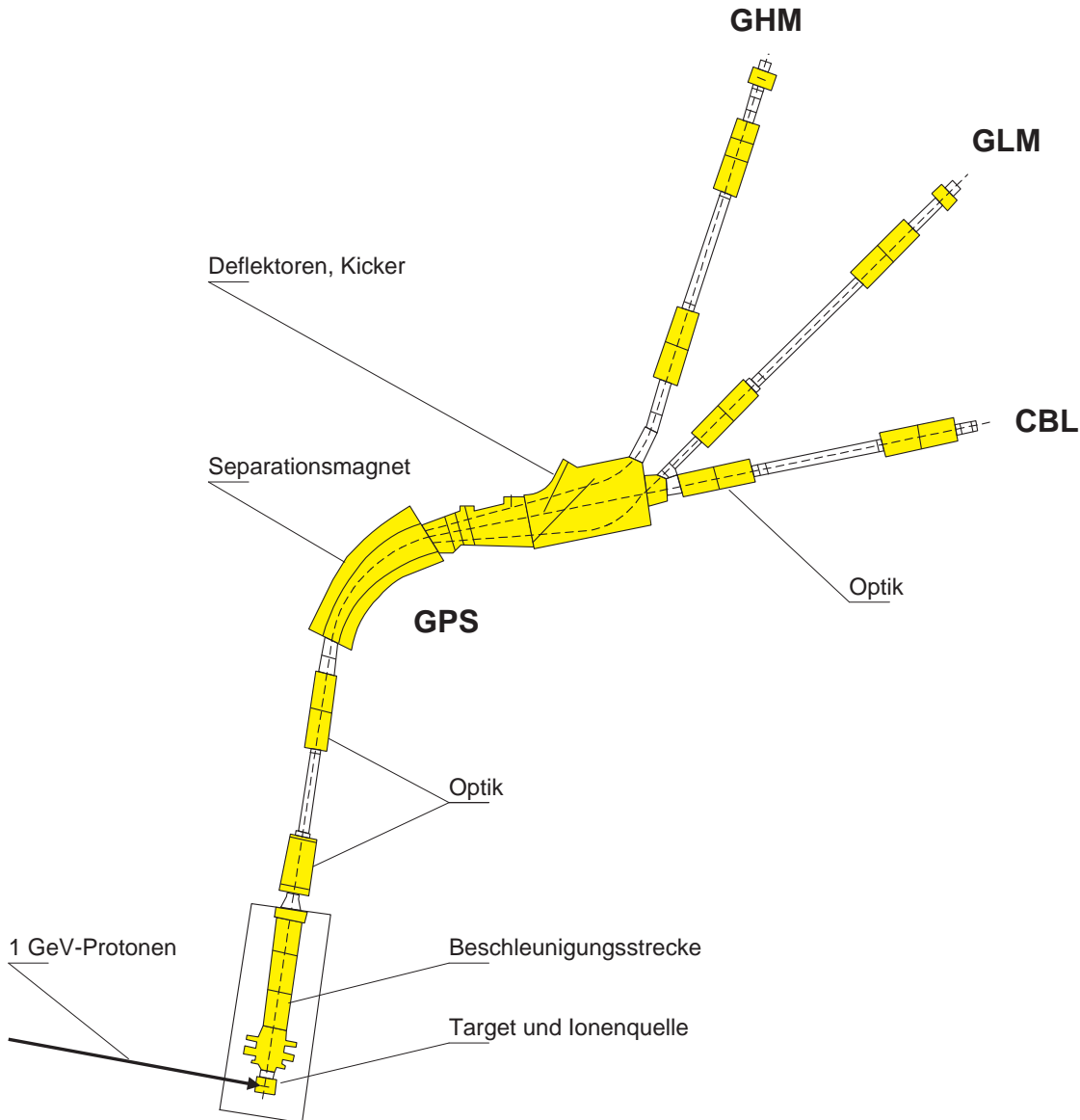


Abbildung 5.8: Schematischer Aufbau des *Isotope Separator On-line* (ISOLDE) am CERN. Das Target wird mit hochenergetischen Protonen (1 GeV) bestrahlt. Durch den Spallationsprozess entstehen viele Kernfragmente, die durch die große Hitze im Target ausdiffundieren. Anschließend werden sie ionisiert und beschleunigt (max. 60 kV). Es können dafür eine Vielzahl von Ionisationsquellen eingesetzt werden (Oberflächenionisierung, Laserionisierung, ...). Nach dem Separationsmagneten wird der Strahl auf bis zu drei Strahlrohre (*beam-lines*) verteilt, die – mit Einschränkungen hinsichtlich der Ionenmassen – auch parallel betrieben werden können. Die *central beam-line* (CBL) versorgt andere Experimente. Am Ende der *beam-lines* GHM und GLM befinden sich Targetkammern, die für Implantationen genutzt werden können.

komplett unabhängige Massenseparatoren zur Verfügung: den *high resolution separator* (HRS) und den *general purpose separator* (GPS). Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich der GPS benutzt (siehe Abbildung 5.8). Sein Separationsmagnet erreicht in der Massentrennung ein Auflösungsvermögen von $\frac{m}{\Delta m} = 2400$. Nach dem Separationsmagneten werden die räumlich getrennten Massenlinien mit Hilfe von Deflektoren auf drei Strahlrohre verteilt. Die *central beam-line* (CBL) führt zu anderen, fest installierten Experimenten. Am Ende der Strahlrohre von GHM und GLM befinden sich Targetkammern, die für die Sammlung und Implantation von Isotopen vorgesehen sind. Die Vakuumkanäle sind mit Targetleitern für mehrere Proben, Blenden mit verschiedenen Durchmessern und Suppressoren für Elektronen ausgestattet, die eine zuverlässige Messung des Stromintegrals einer Implantation erlauben. Zusätzlich kann auch der Teilchenstrom auf der Blende gemessen werden. Dadurch ist es möglich, den Strahl nahezu vollständig auf die Probe zu fokussieren. Die Massen der Teilchen in den Strahlrohren können in gewissen Grenzen frei gewählt werden. Es gelten die Beschränkungen

$$m_{\text{GHM}} > m_{\text{CBL}} > m_{\text{GLM}} \quad \text{und} \quad \frac{m_{\text{GHM}} - m_{\text{GLM}}}{m_{\text{CBL}}} \lesssim 10 \, \%.$$

Die zur Verfügung stehenden Ionen entstehen als Fragmente aus der Spallation von schweren Kernen wie Tantal oder Uran. Diese befinden sich in einem Target, das mit den 1 GeV Protonen des *PS Boosters* beschossen wird. Durch den Spallationsprozess entstehen eine Vielzahl von Teilchen und Kernfragmenten, die sich zunächst noch im Target befinden. Durch die im Target deponierte Energie heizt sich dieses sehr stark auf, so dass die Fragmente hindurchdiffundieren können. Sie werden über ein Vakuumsystem in eine Ionenquelle geleitet, in der sie fokussiert und danach auf eine Energie von bis zu 60 keV beschleunigt werden. Als Ionenquellen können zum Beispiel Plasmaquellen oder Laserionisationsquellen verwendet werden. Für die Seltenen Erden wird eine Oberflächenionisationsquelle eingesetzt.

Für die Implantation des Isotops ^{172}Lu wird ein sogenanntes „Ta-W“-Target verwendet. Es handelt sich dabei um ein Tantal-Target in Verbindung mit einer Wolfram-Oberflächenionisationsquelle. Für eine ausreichende Isotopenausbeute ist es von großer Wichtigkeit, dass die Betriebstemperatur des Targets und der Zuführungsleitung zur Ionenquelle hoch ist. Zum einen ist die Ausbeute für das Isotop ^{172}Lu nicht besonders groß. Zum anderen müssen die Ionen im Target über eine relativ weite Distanz diffundieren, um an die Oberfläche zu gelangen. Außerdem schlägt sich die Seltene Erde bei niedrigen Temperaturen relativ schnell auf den Wänden des Vakuumsystems nieder. Typische erreichte Strahlströme betragen für die Masse 172 u am GLM-Zweig ca. 30 pA. Für eine Probe werden $2,5 \cdot 10^{12}$ Atome senkrecht zur Probenoberfläche implantiert. Bei einer Kreisblende mit 5 mm Durchmesser ergibt dies eine mittlere Implantationsdosis von $1,3 \cdot 10^{13} \text{ at cm}^{-2}$. Da das Strahlprofil nicht genau bekannt ist, kann die lokale Dosis deutlich höher ausfallen. Die Implantation einer Probe dauert durchschnittlich rund 10 h.

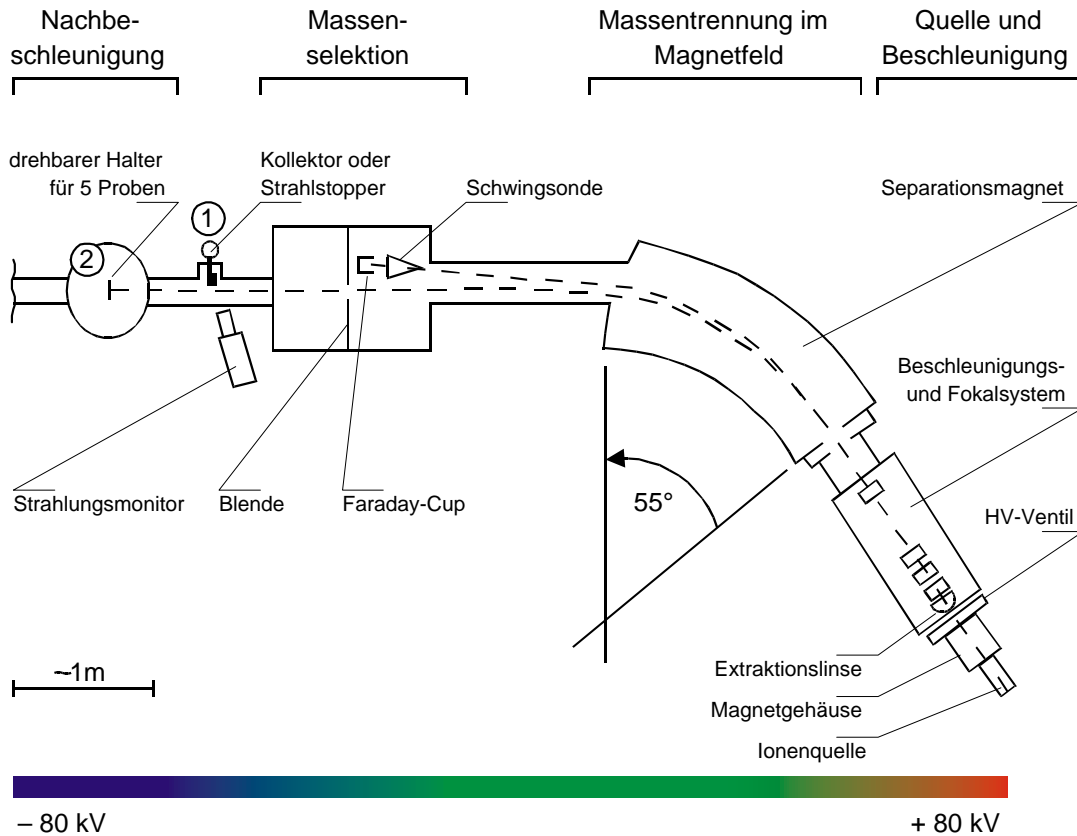


Abbildung 5.9: Schematischer Aufbau des Bonner Isotopenseparators *BONIS*. Das Gerät ist so ausgelegt, dass eine Vielzahl von verschiedenen Ionenquellen verwendet werden kann. Dadurch ist es möglich, praktisch jedes Isotop der Nuklidkarte zu ionisieren und zu implantieren. Die Teilchen werden mit 80 keV aus der Quelle beschleunigt und anschließend im Separationsmagneten nach ihrem q/m -Verhältnis getrennt. Unerwünschte Isotopenmassen werden auf der Blende vor der Probe in Position ① abgefangen. In der Probenposition ② können bis zu fünf Proben bei einer Gesamtbeschleunigungsspannung zwischen 25 und 160 kV nacheinander implantiert werden ohne das Vakuumsystem öffnen zu müssen.

5.3.3 Implantation an BONIS

Der Isotopenseparator des *HISKP* ist speziell für die Implantation radioaktiver Nuklide ausgelegt. Es können verschiedene Ionenquellen verwendet werden. Dazu zählen beispielsweise *Nielsen*-Quellen oder Oberflächenionisationsquellen (vgl. Abbildung 5.9). Dadurch ist es möglich fast alle bekannten, langlebigeren Isotope der Nuklidkarte zu implantieren. Nach dem Austritt aus der Quelle werden die Ionen fokussiert und auf bis zu 80 keV beschleunigt. In einem Magnetfeld werden die Teilchen um 55° abgelenkt. Dabei trennen sie sich nach ihrem q/m -Verhältnis gemäß der *Lorentz*-Kraft auf. Im Gleichgewicht von Zentrifugal- und *Lorentz*-Kraft gilt für den Bahnradius r_L

$$r_L = \frac{v}{B_L} \cdot \frac{m}{q} \propto \left(\frac{q}{m}\right)^{-1}.$$

Die Massenselektion findet durch eine Blende hinter dem Separationsmagneten statt. Dahinter befindet sich ein Kollektor, auf dem sich die Proben und ein Leuchtschirm zur Kontrolle des Strahlprofils befinden. Alternativ kann die Teilchenenergie in einer Nachbeschleunigungsstrecke dahinter auf bis zu 160 keV erhöht werden. Hier können bis zu fünf Proben gleichzeitig eingebaut werden. Dadurch entfällt das Öffnen des Vakuumsystems beim Probenwechsel. Der Strahl kann in x - und y -Richtung über die Probe geschwenkt werden, um ein möglichst gleichmäßiges Implantationsprofil zu gewährleisten.

Das am Forschungsreaktor in Geesthacht hergestellte Isotop ^{181}Hf ist – wie Hafnium im allgemeinen – nur sehr schwer ionisierbar. Das aktivierte Pulver wird zunächst in einen Graphitheizer eingefüllt. Durch CCl_4 -Dampf, der in diesen Ofen eingeleitet wird, findet eine Chlorierung des Hafniumoxids zu HfCl_4 statt. Dieses dissoziiert in der Entladungskammer dann vorwiegend in einfach geladenes Hf^+ . Die einfach geladenen Ionen werden anschließend mit einer Beschleunigungsspannung aus dem Ofen extrahiert und zu einem Strahl gebündelt, der dann auf die gewünschte Energie von insgesamt bis zu 160 keV beschleunigt werden kann. Wird die Polarität der Beschleunigungsspannung der Nachbeschleunigungsstrecke invertiert, verringert sich die kinetische Energie der Ionen.

Neben dem ^{181}Hf sind auch noch größere Mengen ^{180}Hf und ^{181}Ta in der Quelle enthalten. Es ist nicht zu vermeiden, dass diese den Ionenstrahl kontaminieren. ^{181}Ta ist isobar, hat daher praktisch die selbe Masse wie ^{181}Hf und kann daher auch im Magnetfeld nicht absepariert werden. Beim Isotop ^{180}Hf , dem Grundbestandteil der bestrahlten Probe, ist das q/m -Verhältnis größer. Die verschiedenen Massen bilden nach dem Separationsmagneten auf der Blende in x -Richtung unterschiedliche Intensitätsmaxima, sogenannte „Linien“. Da die Teilchen alle leicht unterschiedliche Energie besaßen, sind diese meist gaußförmig verbreitert. Für ^{180}Hf ist die Intensität der Linie so groß, dass die Randbereiche der *Gauß*-Verteilung noch in die Linie der Masse 181 hineinreichen. Insgesamt ist davon auszugehen, dass nur etwa 30 % der Implantationsdosis auf das Isotop ^{181}Hf zurückgeht. [FREI 77]

Die hier untersuchten Proben werden mit einer Teilchenenergie von 160 keV in Probenposition ② (vgl. Abbildung 5.9) implantiert. Der Strahl ist dabei normal zur Probenoberfläche, da im Rahmen der Dissertation von K. Lorenz festgestellt worden war, dass kein signifikanter Unterschied zu einer Implantation unter 7° zu beobachten ist

[LORE 02]. Diese werden üblicherweise verwendet, um Gitterführungseffekte (*channeling*) zu vermeiden. Auch ist der bei einer Implantation entstehende Gitterschaden meist geringer, wenn entlang einer Hauptachse implantiert wird [VANT 01] – beispielsweise die $\langle 0001 \rangle$ -Richtung. Die Gesamtimplantationsdosis liegt hier bei typischerweise $5 \cdot 10^{13} \text{ at cm}^{-2}$.

5.3.4 Thermische Behandlung der Proben

Zur Beseitigung von Implantationsschäden in Halbleitern müssen die Proben nach der Implantation durch eine geeignete Wärmebehandlung ausgeheilt oder *getempert* werden. Die hier eingesetzte Technik des Kurzzeitemperns wird mit ihren Vorzügen in [BART 99, KEIS 01] für den Halbleiter GaN im Detail vorgestellt. Die Probe wird dabei besonders schnell auf die gewünschte Temperatur erhitzt, verbleibt nur kurze Zeit bei dieser Temperatur und wird anschließend wieder rasch auf Raumtemperatur abgekühlt.

Für die Untersuchungen steht eine *rapid thermal annealing*-Anlage (RTA) zur Verfügung [MARX 90, MOEL 92]. Die Proben werden zwischen zwei Graphitstreifen eingespannt, die ihrerseits von den Klemmbacken der wassergekühlten Kupferelektroden zusammengepresst werden. Durch Starkstrom werden die Graphitstreifen insbesondere in der Mitte erhitzt. Dort befinden sich auch die Proben. Daher wird ein Thermoelement (Typ K) in einer Bohrung in unmittelbarer Nähe zur Probe verwendet, um die Temperatur zu kontrollieren und mit einem Steuergerät zu regeln. Durch Temperaturen oberhalb von 1373 K würde das Thermoelement beschädigt. Die Regelung erfolgt dann nur noch von Hand, die Kontrolle der Temperatur wird mit einem Pyrometer durch ein Guckfenster vorgenommen. Die Proben können sowohl unter Vakuum als auch unter Stickstoff- oder Ammoniakatmosphäre behandelt werden. In diesem Fall werden die Proben für 120 s unter Stickstofffluss (75 l h^{-1}) ausgeheilt.

Während der Ausheilprozedur wird die Oberfläche der Proben durch ein *proximity-cap* geschützt. Es handelt sich dabei um eine Probe aus dem gleichen Material, die auf die auszuheilende Probe gelegt wird. Dabei werden die Oberflächen der Probe und des *caps* während der Erhitzung aufeinandergepresst. Auf diese Weise wird das Ausdiffundieren von leichten Elementen aus der Probenoberfläche stark unterdrückt. Es ist zum Beispiel auf diese Weise möglich GaN bei über 1273 K zu behandeln, obwohl es sich im ungeschützten Zustand bereits ab rund 1000 K zu zersetzen beginnt. [LORE 02]

5.4 Einbau der Sondenatome in die Wirtsgitter

Neben der PAC-Methode gibt es noch weitere Methoden, die Auskunft über den Einbau von Fremdatomen in einem Wirtsgitter geben. Vor allem die RBS-Technik (*Rutherford-backscattering*) und die *emission channelling*-Technik liefern zusammen mit der PAC Informationen, die sich gegenseitig zu einem Gesamtbild ergänzen.

Die RBS-Technik nutzt den elastischen Rückstoß von leichten Ionen an den Ionenrümpfen des Kristallgitters sowie die klassisch mechanische Abbremsung der Ionen in den elektrischen und magnetischen Feldern des Kristalls [SCHA 97]. Typische Energien

für das Projektil sind einige MeV. Die Teilchen des Strahls verlieren während des Durchquerens quasi-kontinuierlich Energie. Werden sie an einem Atom des Kristalls gestreut, hängt ihre Restenergie ebenfalls von der Masse dieses Atoms ab. Betrachtet werden hierbei nur Atome, die unter spitzem Winkel zurückgestreut werden. Die Restenergie der Projektile ist demnach eine Funktion der Eindringtiefe sowie der Probenzusammensetzung. Die Analyse von RBS-Spektren erlaubt so die Bestimmung von Elementverteilungen von einigen zehn Nanometern bis zu einigen Mikrometern Tiefe. Durch die geschickte Ausnutzung von Gitterführungs- und Abschattungseffekten ist ebenfalls eine Aussage über die Gitterposition der Fremdatome möglich.

Die *emission channelling*-Technik nutzt ebenfalls Gitterführungs- und Abschattungseffekte zur Analyse von Atompositionen in Gittern. Allerdings dienen keine leichten Ionen als Sonden, sondern Elektronen oder Positronen. Als Fremdatome werden deshalb Isotope verwendet, die β -Strahlung aussenden. Die Elektronen- bzw. Positronenverteilung wird parallel zur Probenoberfläche mittels einer CCD-Kamera bestimmt. Die Verteilung kann mit Simulationen verglichen werden und erlaubt so eine sehr präzise Aussage über die Position der Sondenkerne im Gitter.

Beiden Techniken gemein ist, dass sie nur unter Vakuumbedingungen durchgeführt werden können. Außerdem ist die Tiefe, relativ zur Oberfläche gesehen, bis zu welcher Analysen durchgeführt werden können, durch die Reichweite der eingesetzten Teilchen beschränkt. Das *emission channelling* erfordert zudem eine aufwändige Probenpräparation. Die PAC-Methode erlaubt zwar nur indirekt Rückschlüsse auf die Gitterposition, sie ist aber besonders flexibel, wenn eine Vielzahl von Defekten gleichzeitig auftritt, zur Bestimmung der Orientierung von Defekten oder zur Bestimmung von Temperaturabhängigkeiten.

6 Messungen in GaN

Zur Analyse des durch die Implantation verursachten Schadens im Kristallgitter wird ein isochrones Ausheilprogramm durchgeführt. Ziel dabei ist es, möglichst wenige der Parameter der Gesamtprozedur zu variieren, um eine klare Aussage über den Einfluss der Ausheiltemperatur treffen zu können. Zu den nicht variierten Parametern zählen unter anderem der Schutz der Oberfläche, die Vakuumbedingungen bzw. die chemische Zusammensetzung der verwendeten Atmosphäre, aber auch die Dauer der thermischen Behandlung. Da Diffusionsvorgänge bei hohen Temperaturen zunehmen und in der Regel irreversibel sind, wird eine ansteigende Folge von Ausheiltemperaturen gewählt. Zwischen zwei aufeinander folgenden Ausheilschritten wird die Probe jeweils bei Raumtemperatur vermessen.

Durch diese Vorgehensweise ist es teilweise möglich, auf die Art der vorliegenden Defekte zurückzuschließen. Dazu zählen an den Sondenkern angelagerte Defekte wie Leerstellen, Fremd- oder Zwischengitteratome, die entweder bei charakteristischen Temperaturen dissoziieren oder stabile Pärchen im untersuchten Material bilden. In ersterem Fall resultiert dies in einem substitutionell eingebauten Sondenkern. Für nicht kubische oder perfekt hexagonale Gitterstrukturen kann auch dieser Fall mit der hier eingesetzten Messmethode dokumentiert werden.

6.1 Messungen mit der Sonde ^{172}Lu

Bei den einzelnen Ausheilschritten wurde die Oberfläche mit einem *proximity-cap* geschützt. Das *cap* besteht aus einem der Probe möglichst ähnlichen Material. Eine epitaktisch gewachsene GaN-Schicht auf einem Saphir-Trägersubstrat, wie die Probe selbst, ist ideal dafür geeignet. Bei diesem Verfahren kann die Ausdiffusion von Stickstoff aus der Probenoberfläche bei hohen Ausheiltemperaturen sehr effektiv reduziert werden. Durch dieses Verfahren ist es möglich GaN, dessen Oberfläche ungeschützt bereits ab 1000 K zerstört wird, bei Temperaturen von über 1273 K auszuheilen [LORE 02].

Alle GaN-Proben (vgl. Tabelle 6.1) wurden an ISOLDE^{a)} mit $2,5 \cdot 10^{12}$ Atomen der Masse 172 u bei einer Implantationsenergie zwischen 30 und 60 keV implantiert. Dabei wurde eine Lochblende mit 5 mm Durchmesser verwendet. Daraus ergibt sich eine mittlere Implantationsdosis von $1,3 \cdot 10^{13} \text{ at cm}^{-2}$. Diese Dosis liegt deutlich unter der für GaN bekannten Amorphisierungsschwelle von ungefähr $5 \cdot 10^{15} \text{ at cm}^{-2}$ [LORE 02].

Die Simulation der Implantationsprofile für die verschiedenen Teilchenenergien mit SRIM [BIER 80] ist annähernd gaußförmig. Das Maximum der Verteilung befindet sich

^{a)}ISOLDE, CERN, CH-1211 Genève, Schweiz; siehe auch Abschnitt 5.3.2

Probe	Hersteller	Eigenschaften
GL2	CREE Inc. ^{a)}	mit MOCVD (<i>metal organic chemical vapour deposition</i>) epitaktisch gewachsene Schicht auf Saphir, 1,3 μm dick, nominell undotiert, $N_D - N_A < 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
GL3, GL4	Global Light ^{b)}	mit MOCVD epitaktisch gewachsene Schicht auf Saphir, nominell undotiert, <i>n</i> -leitend, ohne weitere Angaben

Tabelle 6.1: Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten GaN-Proben.^aCREE Inc.: 4600 Silicon Drive, Durham, NC 27703, Vereinigte Staaten von Amerika^bG.L.I. Global Light Industries GmbH: Carl-Friedrich-Gauß-Str. 1, D-47475 Kamp-Lintfort

Isotop	Wirt	Implantations- energie [keV]	<i>SRIM</i> -Simulation [nm]	
			Reichweite	<i>straggling</i> ^{s)}
¹⁷² Lu	GaN	30	10	3
		50	14	5
		60	16	5
	ZnO	30	11	4
		50	16	5
		60	18	6
¹⁸¹ Hf	ZnO	160	34	11

Tabelle 6.2: Die Implantationstiefe der verwendeten Isotope ¹⁸¹Hf und ¹⁷²Lu kann mit dem Programmpaket *SRIM 2003.26* simuliert werden [BIER 80]. Dabei ist nicht nur die mittlere Implantationstiefe, sondern auch die Breite der Verteilung von Bedeutung, durch die die Konzentration der eingebrachten Ionen bestimmt wird.^sDas *straggling* entspricht der halben Halbwertsbreite der Verteilung.

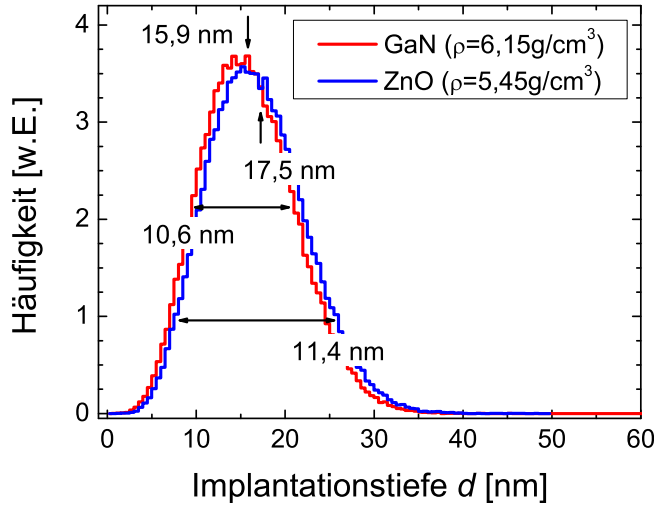


Abbildung 6.1: Die SRIM-Simulation für das Implantationsprofil von ^{172}Lu -Ionen mit einer kinetischen Energie von 60 keV sagt für GaN und ZnO eine ähnliche Implantationstiefe und Verteilung voraus. [BIER 80]

zwischen 10 und 20 nm unterhalb der Probenoberfläche (siehe Tabelle 6.2 und Abbildung 6.1). Das *straggling* beschreibt die halbe Halbwertsbreite der Verteilung. Daher kann eine Wechselwirkung der implantierten Sondenkerne mit der Probenoberfläche ausgeschlossen werden.

6.1.1 Ausheilprogramm

Messungen

Das isochrone Ausheilprogramm wurde bei Temperaturen von 623, 973 und 1273 K durchgeführt. Die Probe wurde dabei für jeweils 120 s unter einer fließenden N_2 -Atmosphäre ($75 \ell \text{ h}^{-1}$) bei einer gegebenen Temperatur ausgeheilt. Dafür wird die in Abschnitt 5.3.4 vorgestellte RTA-Anlage (*rapid thermal annealing*) verwendet.

Die aufgezeichneten Spektren lassen sich mit zwei Anteilen von Sondenkernen beschreiben, die sich in unterschiedlichen Gitterumgebungen befinden. Der ungestörte Anteil f_u beschreibt Sonden, die einem einheitlichen, symmetrischen elektrischen Feldgradienten (EFG) unterliegen. Die Hauptkomponente V_{zz} des EFG liegt dabei in Richtung der $\langle 0001 \rangle$ -Kristallachse. Die Wechselwirkungsfrequenz $\nu_{Q,u}$ ist aufgrund ihrer geringen Dämpfung δ_u (unter 10 %) eindeutig zuzuordnen.

Zusätzlich tritt ein gestörter Anteil f_g auf. Die ihm zugeordnete Wechselwirkungsfrequenz $\nu_{Q,g}$ ist breit verteilt (δ_g groß). Dieser Anteil überwiegt zu Beginn der Spektren und beschreibt dort den starken Abfall der beobachteten Anisotropie.

Direkt nach der Implantation ist in Abbildung 6.2 lediglich ein stark gedämpftes R-Wert-Spektrum zu beobachten, welches charakteristisch für eine stark gestörte und vor allem uneinheitliche Umgebung der Sondenkerne ist. Bereits nach dem ersten Ausheilschritt bei 623 K kann eine einheitliche Wechselwirkungsfrequenz $\nu_{Q,u}$ beobachtet werden. Die Amplitude der dazugehörigen Oszillation nimmt nach den Schritten bei 923

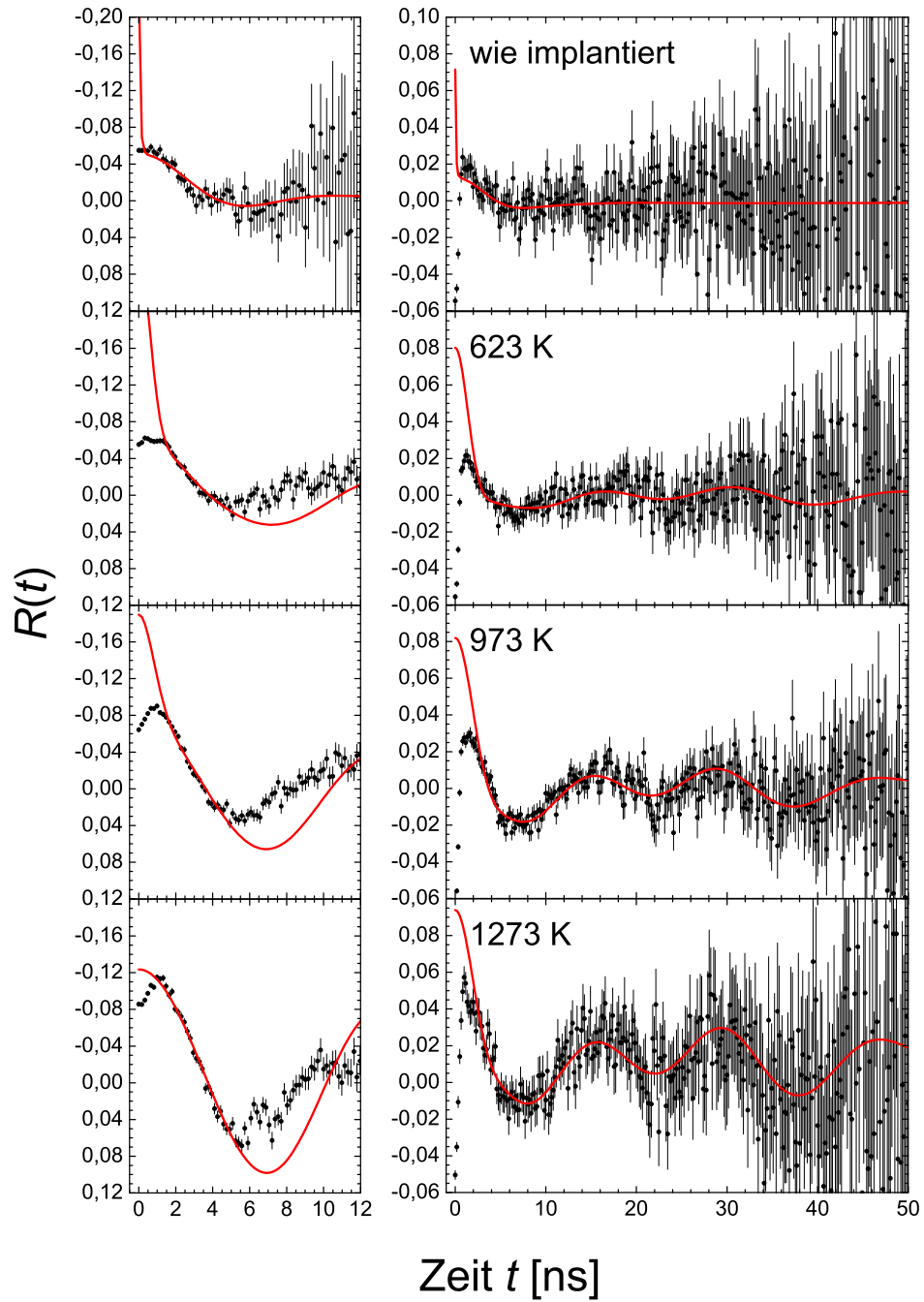


Abbildung 6.2: PAC-Spektren der mit ^{172}Lu implantierten GaN-Probe GL2. Das Ausheilprogramm wird mit Temperaturschritten bei 623, 973 und 1273 K durchgeführt. Die Spektren rechts stammen von der 91–1094 keV-Kaskade. Die Amplitude des PAC-Signals nimmt im Verlauf des Ausheilprogramms deutlich zu. Links befinden sich die Daten der 1094–79 keV-Kaskade. Der auswertbare Bereich liegt etwa zwischen 2 und 6 ns. In diesem Bereich wird eine gute Übereinstimmung mit den Resultaten der anderen Kaskade beobachtet.

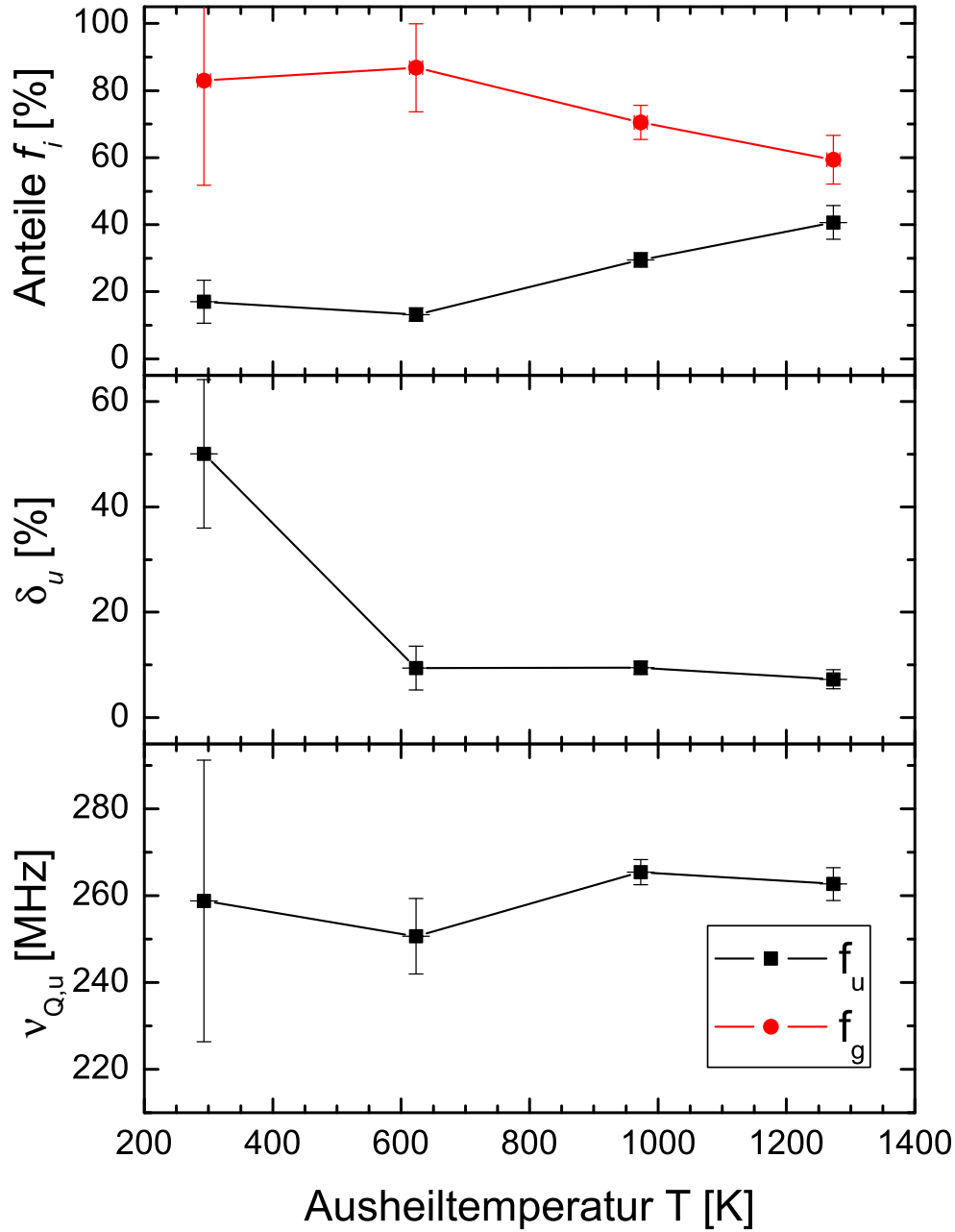


Abbildung 6.3: Zusammenfassung der Ergebnisse des Ausheilprogramms für ^{172}Lu in GaN (Probe GL2) mit Temperaturschritten bei 623, 973 und 1273 K. Dargestellt sind die Ergebnisse für den ungestörten Anteil f_u . Die Dämpfung δ_u nimmt bereits bei Ausheiltemperaturen um 623 K stark ab und bleibt bei höheren Temperaturen innerhalb der Fehlergrenzen stabil. Eine merkliche Erhöhung des ungestörten Anteils f_u kann erst ab dem 923 K Schritt beobachtet werden. Die Wechselwirkungsfrequenz $\nu_{Q,u}$ liegt unverändert bei 261(3) MHz und entspricht einem EFG mit einem Betrag von $3,6(5) \cdot 10^{17} \text{ V cm}^{-2}$.

und 1273 K zu Lasten der des gestörten Anteils sukzessive zu. Ein Teil der Sondenkerne kann bereits direkt nach der Implantation dem ungestörten Anteil zugeordnet werden. Der Wert von 17(6) % ist allerdings im Hinblick auf die starke Dämpfung von 50(14) % wenig aussagekräftig. Nach dem ersten Ausheilschritt bei 623 K liegt der Anteil unverändert bei 13(2) %. Erst nach der Behandlung bei 973 K steigt er auf 30(2) % und erreicht nach 1273 K 41(5) %.

Die Dämpfung der Wechselwirkungsfrequenz δ_u ist mit 50(14) % vor dem ersten Ausheilschritt sehr hoch. Nach dem ersten Ausheilschritt bei 623 K fällt die Dämpfung stark ab auf etwa 9(4) %. Dabei bleibt der Anteil unverändert. Während der Anteil bei höheren Ausheiltemperaturen deutlich zunimmt, ändert sich die Dämpfung nur wenig. Mit 9(1) % bzw. 7(2) % nimmt sie leicht ab.

Die Wechselwirkungsfrequenz des ungestörten Anteils $\nu_{Q,u}$ liegt im Rahmen des Fehlers für das gesamte Ausheilprogramm unverändert bei 261(3) MHz. Der zugeordnete Asymmetrieparameter η verschwindet.

Aus anderen Untersuchungen ist bereits bekannt, dass moderat höhere Ausheiltemperaturen keinen wesentlichen Anstieg des ungestörten Anteils mehr zur Folge haben. Deutlich höhere Temperaturen führen hingegen schnell zur Zerstörung der Probe [RUSK 01, LORE 02]. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit auf diese zu Gunsten der im nächsten Abschnitt vorgestellten Orientierungsmessungen verzichtet.

Diskussion

Die Reduzierung der Dämpfung des ungestörten Anteils δ_u von 50(14) % auf 9(4) % nach dem ersten Ausheilschritt bei 623 K deutet in Verbindung mit dem unveränderten Anteil f_u auf das Ausheilen von nicht unmittelbar an den Sondenkern angelagerten Defekten hin. Es ist ebenfalls möglich, dass sich Sondenkerne auf stabile Gitterplätze bewegen, die sich bereits nach der Implantation in deren unmittelbarer Nähe befanden. Dies führt zu einer Vereinheitlichung des beobachteten elektrischen Feldgradienten für die betroffenen Sondenkerne, also einer Abnahme der Dämpfung, ohne dass insgesamt betrachtet eine Zunahme des ungestörten Anteils beobachtet wird.

Die Abnahme der Dämpfung bei niedrigen Ausheiltemperaturen wird als das Ausheilen von Schäden im Stickstoffuntergitter interpretiert. Die Diffusion von leichten Elementen wie Stickstoff setzt bei deutlich niedrigeren Gittertemperaturen ein als die von Gallium. Das Ausheilen der Schäden im Galliumuntergitter setzt deshalb erst bei höheren Temperaturen ein und führt zu einer Zunahme des ungestörten Anteils. [LORE 02]

Für das Material GaN ist bekannt, dass durch „dynamisches Ausheilen“ (*dynamic annealing*) bereits nach der Implantation große Teile der Sondenkerne auf Gitterplätzen integriert und ein guter Teil der Gitterschäden ausgeheilt werden [PIPE 05]. Dieser Effekt ist durch die Implantationsdynamik bedingt: Entlang des vom implantierten Ion zurückgelegten Weges wird das Wirtsgitter stark erhitzt. Es bildet sich eine Spur, die auch als *thermal spike* bezeichnet wird. Während der Abkühlphase kristallisiert das Gitter in diesem Bereich neu. Da die Temperatur außen am niedrigsten ist, kristallisiert das Material von außen nach innen. Liegt eine starke chemische Bindung vor, orientiert sich dabei der neu kristallisierende Bereich mit seiner Kristallstruktur in weiten Teilen

an dem umliegenden Gitter. Auch die Defektdichte des umliegenden Gitters überträgt sich so auf die des Implantationskanals. Ist sie niedrig, kristallisiert der Kanal ebenfalls weitgehend defektfrei. Dieser Mechanismus ist dann besonders effektiv, wenn, wie hier der Fall, die Implantationsfluenz niedrig ist.

Dies erklärt, warum die – gedämpfte – Wechselwirkungsfrequenz der Sondenkerne in ungestörter Gitterumgebung bereits unmittelbar nach der Implantation beobachtet wird. Mit 17(6) % nach Implantation und maximal 41(5) % nach dem Ausheilen bei 1273 K handelt es sich immerhin bereits um rund ein gutes Drittel des Maximalwerts.

Zwischen 623 und 1273 K nimmt der ungestörte Anteil deutlich zu. Hierfür kommen mehrere Ursachen in Frage. Einerseits können Sondenkerne sich bei hohen Temperaturen leichter durch das Gitter bewegen und somit auf regulären Gitterplätzen eingebaut werden. Andererseits können sich unmittelbar an substitutionell eingebaute Sondenkerne angelagerte Defekte lösen.

Der elektrische Feldgradient, den die Sondenkerne mit ungestörter Gitterumgebung erfahren, ist axialsymmetrisch ($\eta = 0$). Die Orientierung entlang der $\langle 0001 \rangle$ -Achse spricht für einen substitutionellen oder nahezu substitutionellen Einbau der implantierten Kerne in das Wirtsgitter GaN. Aufgrund der Größe des Lutetium-Ions ist der Einbau auf dem Ga-Platz am wahrscheinlichsten. Der substitutionelle Einbau auf Ga-Plätzen wird auch von RBS/*channelling*-Messungen bestätigt [ALVE 99, LORE 03].

Der gestörte Anteil fasst die Beiträge der Sondenkerne zusammen, die keinem einheitlichen Feldgradienten unterliegen. Frequenz und Dämpfung dieses Anteils sind in Verbindung mit dem Sondenkern ^{172}Lu nicht aussagekräftig. Anders als die Amplitude, d.h. der Anteil, hängen sie sehr stark von dem ersten Datenpunkt ab, ab dem die theoretische Störfunktion angepasst wird. Durch die vielen γ -Übergänge des Kerns entsteht ein starker prompter Anteil in den Lebensdauerspektren (siehe Abschnitte 5.1.1 und 5.2). Wie u.a. in Abbildung 6.2 zu sehen ist, sind die ersten Nanosekunden eines PAC-Spektrums nicht auswertbar. Aus den Spektren kann die o.g. Information daher nicht gewonnen werden.

Die Auswertung der PAC-Spektren, die aus der Kaskade mit dem 2^+ -Zwischenniveau und der kurzen Lebensdauer gewonnen werden, ist schwierig. Zwar ist die beobachtete Anisotropie größer und die Population der Kaskade besser, aber auch hier können die ersten Nanosekunden des Spektrums nicht ausgewertet werden. Aufgrund der Halbwertszeit von 1,65 ns reicht die Statistik der Messungen lediglich für ein Zeitfenster, das sich im besten Fall bis zur zehnfachen Halbwertszeit erstreckt. Verschiedene Störungen auf den Lebensdauern führen dazu, dass dieses Zeitfenster nur stark eingeschränkt nutzbar ist. Abbildung 6.4 zeigt ein typisches, mit ^{172}Lu aufgezeichnetes Lebensdauerspektrum. Da Start- und Stopp-Energie für die kurze Lebensdauer vertauscht sind, ist die Kurve am Zeitnullpunkt gespiegelt. Die Prompts verdeckt etwa die ersten 2 ns des Spektrums. Außerdem überlagert sich ein weiterer exponentiell abfallender Anteil, der mit 8,14 ns die Halbwertszeit der langen Lebensdauer besitzt. Dieser Beitrag kann beispielsweise durch den *Compton*-Effekt bei der 901–1094 keV-Kaskade verursacht werden. Wird das erste γ -Quant im 1094 keV-Fenster und das zweite Quant über *Compton*-Effekt im 91 keV-Fenster nachgewiesen, behandelt das Datenaufnahmesystem das Ereignis wie eines der 1094–79 keV-Kaskade. Der Einfluss dieses Beitrags beginnt typischerweise bei etwa 5 bis 8 ns.

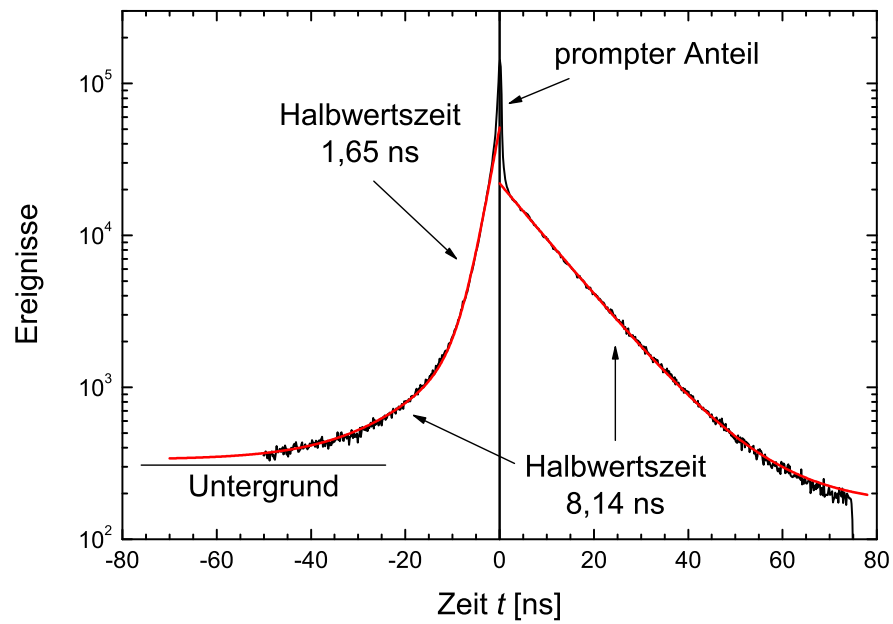


Abbildung 6.4: Die mit dem Sondenkern ^{172}Lu aufgenommenen Lebensdauerspektren zeigen einige Artefakte im Bereich der kurzen Lebensdauer, die eine genaue Auswertung erschweren. Start- und Stopp-Signal sind für die kurze Lebensdauer vertauscht, daher ist die Kurve am Zeitnullpunkt gespiegelt. Durch *Compton*-Effekt überlagert sich außerdem noch die lange Lebensdauer.

Für den aussagekräftigen Teil der Spektren bleibt daher im Wesentlichen nur die Steilheit des Kurvenverlaufs im Bereich 2 bis 6 ns. Die eigenständige Auswertung der Spektren liefert dementsprechend keine zuverlässigen und konsistenten Resultate. Daher werden die Resultate aus der Messung im 3^+ -Zustand verwendet. Bei der Übertragung werden die Eigenschaften des ungestörten Anteils vollständig übernommen. Die Quadrupolfrequenz muss dabei entsprechend dem Spin umgerechnet werden. Als Anisotropie dient die theoretische, effektive Anisotropie (vgl. Anhang C). Beimischungen aus anderen Kaskaden können vernachlässigt werden.

Die Übertragung der über den 3^+ -Zwischenzustand gewonnenen Resultate auf diese Spektren bestätigt, dass die Relaxation der Elektronenhülle nach dem radioaktiven Zerfall (*after-effects*, siehe Abschnitt 5.1.1) keinen messbaren Einfluss auf die gemessenen elektrischen Feldgradienten hat. Deutlich zu sehen ist auch der bereits erwähnte Einfluss des 3^+ -Zwischenzustands: Die Daten weichen ab etwa 6 ns deutlich von der angefitzten Kurve ab.

6.1.2 Orientierungsmessungen

Messungen

Die Messungen zum Ausheilprogramm wurden allesamt in der sogenannten *Raghavan*-Geometrie durchgeführt, die es erlaubt sämtliche während einer Messung aufgenommene Lebensdauerspektren (bis zu zwölf) zu einem R-Wert zu verrechnen. Die $\langle 0001 \rangle$ -Kristallachse zeigt dabei in der Detektorebene unter 45° zwischen Start- und Stopp-Detektor. Liegt der elektrische Feldgradient ebenfalls entlang der $\langle 0001 \rangle$ -Achse, kann die Störfunktion durch die Orientierung der Probe auf den Start-Detektor unterdrückt werden.

In Abbildung 6.5 ist das Ergebnis einer solchen Messung einer in *Raghavan*-Geometrie durchgeführten gegenübergestellt. Durch die Orientierung der $\langle 0001 \rangle$ -Achse auf den Start-Detektor verschwindet die Modulation der Störfunktion. Die beobachtete Anisotropie erreicht daher nach dem Abklingen des Einflusses des gestörten Anteils einen konstanten Wert von etwa 0,03.

Diskussion

Das Verschwinden der Wechselwirkungsfrequenz $\nu_{Q,u}$ durch die Orientierung der Probennormale, die der $\langle 0001 \rangle$ -Kristallachse entspricht, auf den Start-Detektor bestätigt die Ausrichtung der Hauptkomponente des elektrischen Feldgradienten V_{zz} entlang dieser Richtung. Dies weist in Verbindung mit der axialsymmetrischen Ladungsverteilung in der Sondenumgebung auf einen substitutionellen Einbau des Sondenkerns in das Wirtsgitter hin. In Verbindung mit Resultaten für andere Seltene Erden und mit anderen Messtechniken wie RBS [ALVE 99, LORE 03] oder *emission channelling* [DALM 98, VETT 03, DEVR 04] wird auch das Lutetium- bzw. Ytterbiumatom trotz seines im Vergleich zu Gallium deutlich größeren Radius auf einem Gallium-Platz in das GaN-Gitter eingebaut.

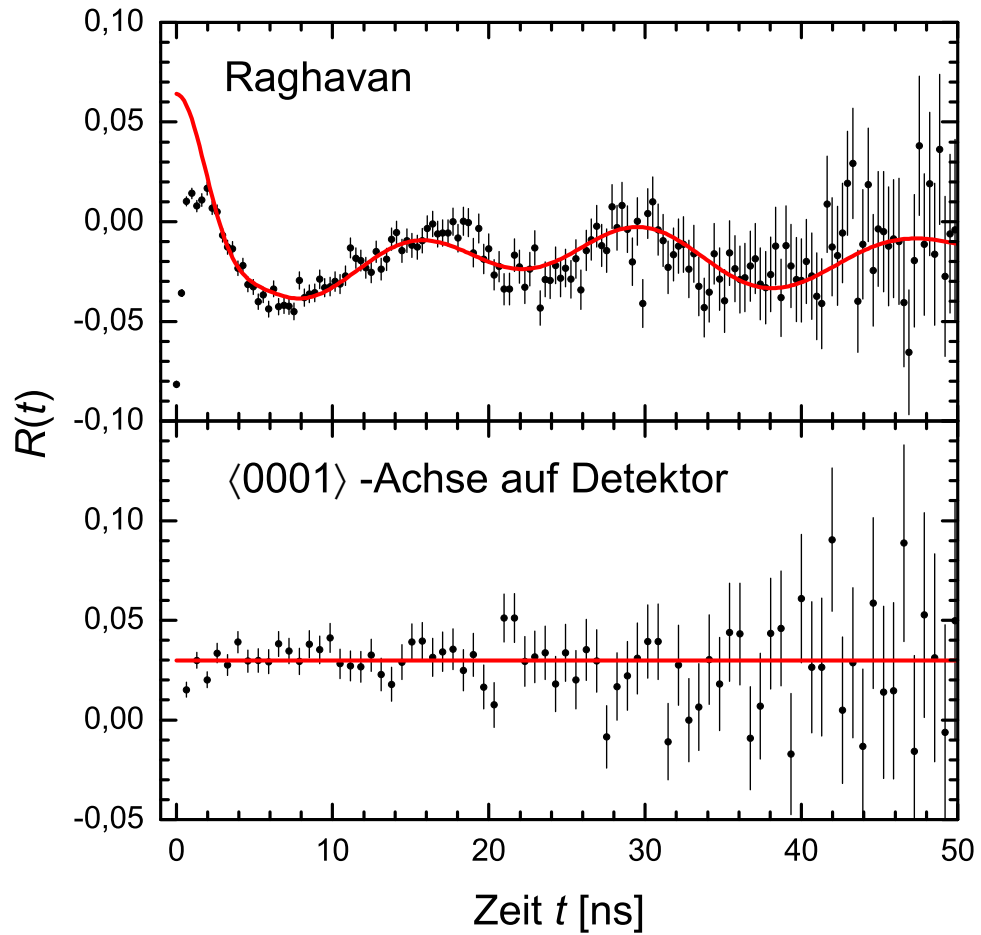


Abbildung 6.5: PAC-Spektren von Messungen zur Bestimmung der Orientierung der Hauptkomponente V_{zz} des elektrischen Feldgradienten an Yb in GaN, gemessen mit der Sonde ^{172}Lu . Die Probennormale wird für das untere Spektrum auf den Start-Detektor gerichtet. Das Verschwinden der Wechselwirkungsfrequenz bestätigt die Orientierung des zugehörigen Feldgradienten entlang der $\langle 0001 \rangle$ -Kristallachse, die mit der Probennormale zusammenfällt.

Die beobachtete Anisotropie setzt sich im Prinzip anteilig aus der des gestörten Anteils f_g und des ungestörten f_u zusammen. Der Anisotropieanteil von f_g verschwindet bereits nach wenigen ns, da δ_g groß und er somit stark gedämpft ist. Da der Anisotropieanteil von f_u in dieser Konfiguration nicht moduliert ist, verbleibt er konstant bei maximalem Wert.

Aufgrund der geringen Anzahl an verwendeten Spektren für diese Berechnung erzielt die Messung nur eine relativ schlechte Statistik. Außerdem kann eine eventuelle Proben-dejustierung nicht mehr vollständig kompensiert werden. Die Dejustierung kann zu einer zusätzlichen Verschiebung des beobachteten PAC-Spektrums auf der y -Achse führen. Für die Gesamtaussage ist dies jedoch unerheblich.

6.1.3 Temperaturabhängige Messungen

Für die Durchführung von temperaturabhängigen Messungen werden Proben verwendet, die vorher für 120 s bei 1273 K ausgeheilt wurden. Dafür werden sämtliche Prozessparameter aus dem in Abschnitt 6.1.1 vorgestellten Ausheilprogramm übernommen. Anschließend wurden die Proben ober- bzw. unterhalb von Raumtemperatur gemessen: Probe GL3 zwischen 293 und 873 K und Probe GL4 zwischen 25 und 293 K. Einzelne PAC-Spektren sind in Abbildung 6.6 dargestellt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.7 zusammengefasst.

Messungen

Die Messungen zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Wechselwirkungsfrequenz $\nu_{Q,u}$ der Sonden in ungestörter Umgebung von der Temperatur. Sie beträgt 136(4) MHz bei 100 K und erreicht um 673 K ein Maximum von 301(2) MHz. Darüber hinaus ändert sie sich bei einer Messung bei 873 K nicht messbar. Bei Raumtemperatur beträgt der gewichtete Mittelwert der Frequenz 263(6) MHz. Alle drei Proben (GL2, GL3 und GL4) liefern hierfür im Rahmen des Fehlers übereinstimmende Werte. Die Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungsfrequenz ist unterhalb Raumtemperatur deutlich stärker (Abnahme um 48 %) als oberhalb (Zunahme um 14 %). Bei der Messung bei tieferen Temperaturen (25 K) verschwindet die Wechselwirkungsfrequenz. Es bleibt lediglich ein stark gedämpftes Spektrum, in dem die Anisotropie innerhalb weniger ns abfällt.

Die Dämpfung δ_u des ungestörten Anteils liegt oberhalb Raumtemperatur konstant zwischen 5 und 10 %. Unterhalb nimmt sie zunächst leicht zu, um schließlich bei 100 K stark auf 40(3) % anzusteigen.

Der Anteil ungestörter Sonden f_u bleibt über Raumtemperatur im Rahmen seines Fehlers konstant und nimmt zu niedrigeren Temperaturen tendenziell leicht ab. Für die Proben GL2 und GL4 wird ein maximaler Wert von 50(2) % erreicht. Abweichend davon erreicht die Probe GL3, mit der Messungen oberhalb Raumtemperatur durchgeführt wurden, einen maximalen Wert von 77(9) %. Dieser Wert ist im Rahmen seines Fehlers temperaturunabhängig und der gewichtete Mittelwert beträgt 67(7) %.

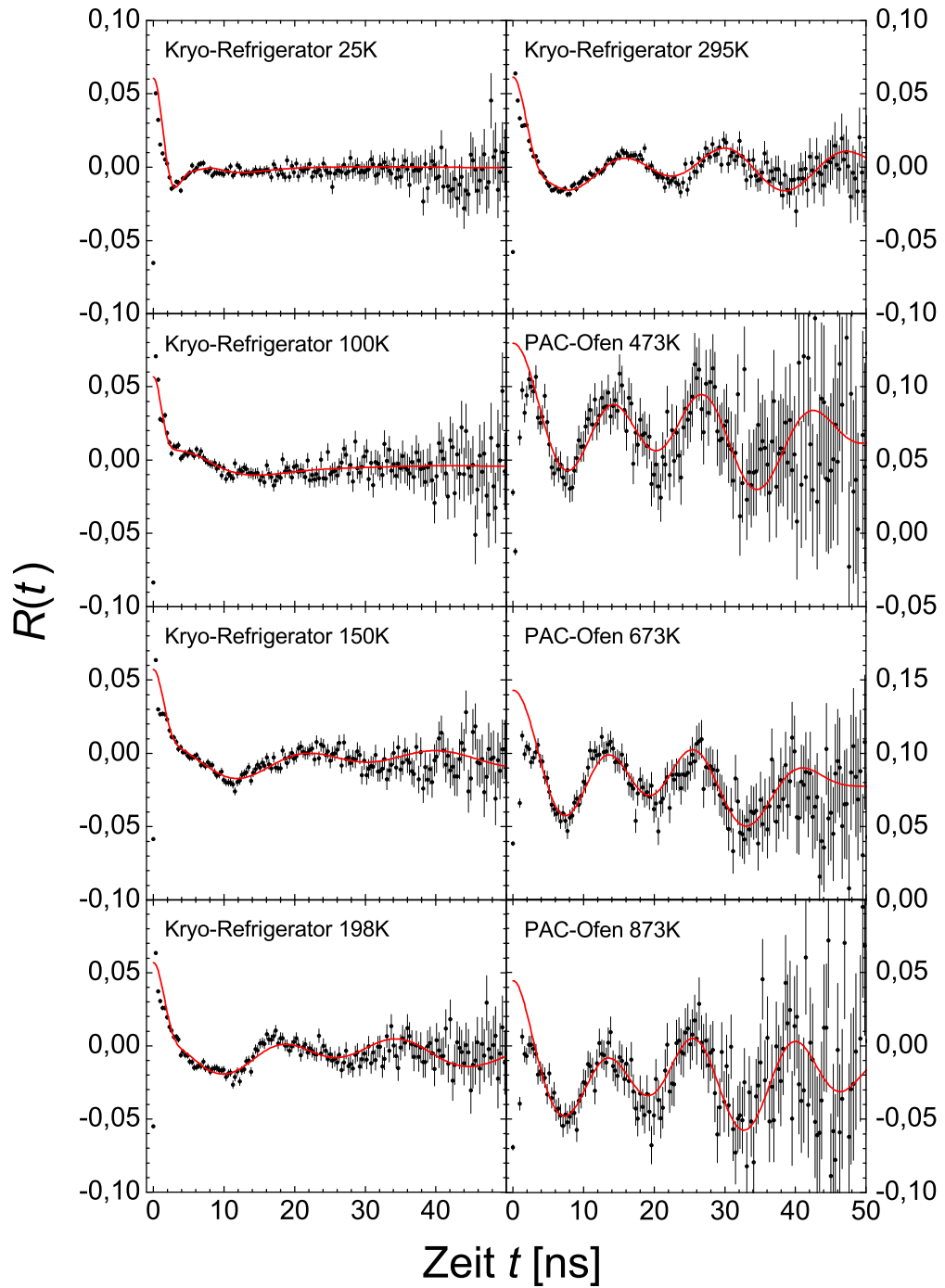


Abbildung 6.6: PAC-Spektren der Proben GL3 und GL4. Die Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinfelder für ^{172}Lu in GaN zwischen 25 und 873 K wird untersucht. Die Spektren zeigen deutlich die Zunahme der Wechselwirkungsstärke mit steigender Messtemperatur. Bei 25 K verschwindet der ungestörte Anteil, die Daten sind stark gedämpft.

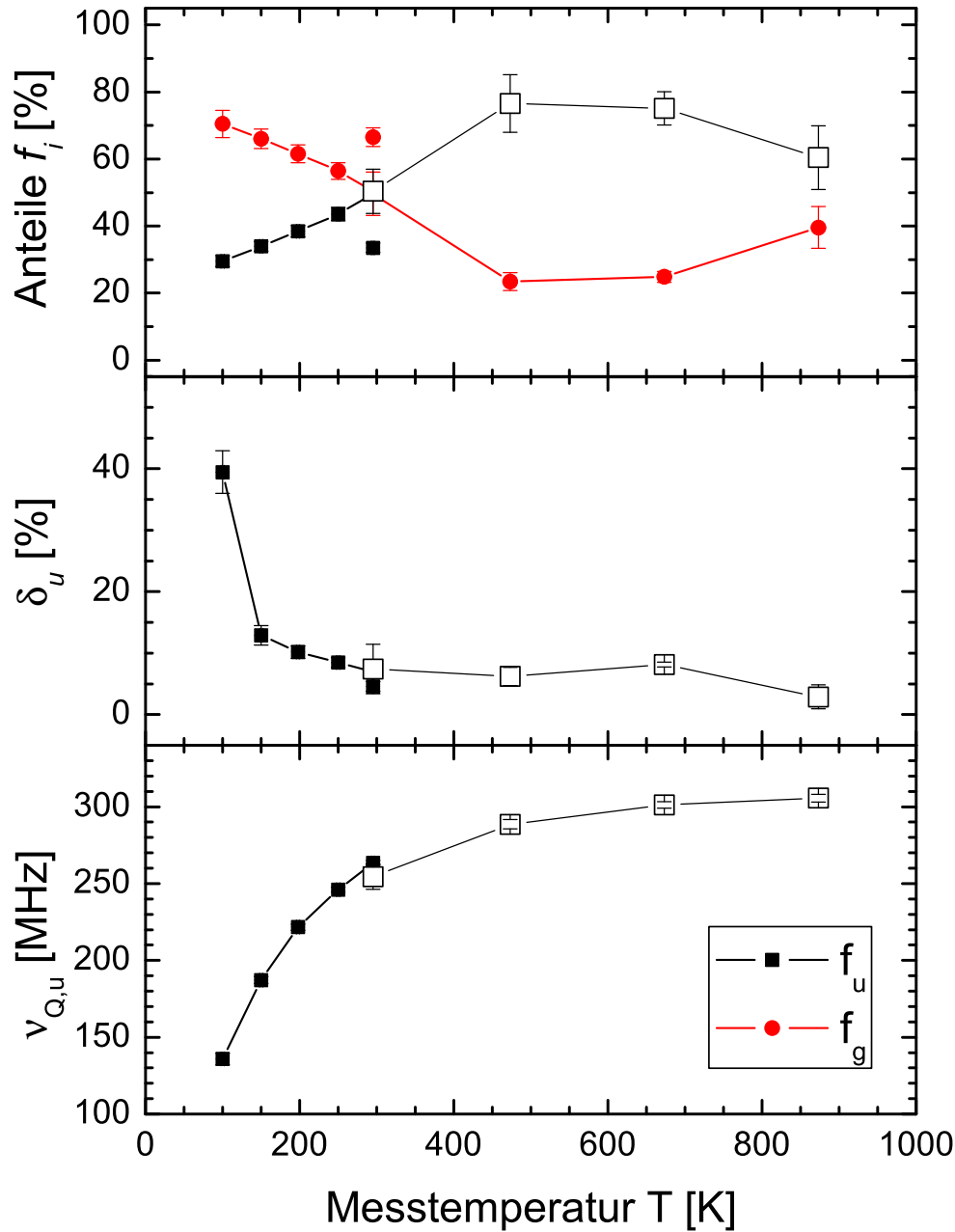


Abbildung 6.7: Zusammenfassung der Ergebnisse der temperaturabhängigen Messungen für ^{172}Lu in GaN mit Temperaturschritten zwischen 25 und 873 K (Probe GL3 offene und Probe GL4 geschlossene Symbole). Dargestellt sind die Ergebnisse für den ungestörten Anteil f_u . Neben der starken Variation der Quadrupolkopplungskonstante $\nu_{Q,u}$ fällt auch die Zunahme der Dämpfung δ_u zu tiefen Temperaturen hin auf.

Diskussion

Der Verlauf der Größen $\nu_{Q,u}$, δ_u und f_u ist aneinander gekoppelt. Während Anteil und Frequenz mit abnehmender Messtemperatur abnehmen, steigt die Dämpfung an.

Der Anteil Sondenkerne in ungestörter Gitterumgebung ist für die Proben GL2 und GL4 mit etwa 40 % und 50 % vergleichbar. In Probe GL3 hingegen wird mit 67 % ein deutlich größerer Anteil erzielt. Als Ursache dafür kann das ursprüngliche Probenmaterial ausgeschlossen werden, da die Proben GL3 und GL4 von dem selben Ursprungsmaterial stammen. Für diese Proben wurde nach der Implantation ein identisches Ausheilverfahren angewendet. Daher bleiben als mögliche Ursachen für die Zunahme der beobachteten Anisotropie folgende Möglichkeiten:

- Die Absorption bzw. Streuung der von der Probe ausgehenden γ -Quanten in der Ofenwand führt möglicherweise zur Unterschätzung der tatsächlich vorliegenden effektiven Anisotropie.
- Die Elementzusammensetzung des Implantationsstrahls ist verschieden, so dass ein höherer Anteil an Sondenkernen auf Gitterplätzen eingebaut werden konnte.
- Oder aber das Profil des Implantationsstrahls ist anders. Dadurch weicht die Implantationsdosis lokal von der mittleren ab.

Die Vorwärtsstreuung der γ -Quanten in der massiven Ofenwand muss für die effektiven Anisotropiekoeffizienten berücksichtigt werden. Da keine Werte für das Isotop ^{172}Lu vorliegen, werden Werte für das PAC-Isotop ^{111}In verwendet (siehe Tabelle 3.3). Das hochenergetische 1094 keV γ -Quant der Zerfallskaskade ist weniger anfällig für Streuung als die 171 und 245 keV γ -Quanten des ^{111}In . Dadurch überschätzt der verwendete Korrekturfaktor möglicherweise die Abnahme der Anisotropie. Aus der reduzierten Anisotropie folgt eine deutliche Zunahme des ungestörten Anteils.

Die Zusammensetzung des Implantationsstrahls hat ebenfalls Einfluss auf den Anteil der Sondenkerne, die in ungestörter Gitterumgebung eingebaut werden können. Neben den Isobaren benachbarter Elemente sind auch Beiträge benachbarter Massen möglich. Das Auflösungsvermögen der Separationssysteme reicht häufig nicht aus, um benachbarte Massen vollständig zu unterdrücken. Besteht die Quelle aus einer Vielzahl von Elementen und Isotopen, können auch Moleküle mit der passenden Gesamtmasse den Strahl kontaminieren. Es handelt sich dabei in der Regel um Oxide, Fluoride oder Chloride. Oxide bilden sich in Verbindung mit leicht oxidierbaren Elementen wie Seltenen Erden. Fluor und Chlor werden in Ionenquellen eingesetzt, um schwer ionisierbare Elemente zu ionisieren. Insbesondere die Anwesenheit von leichten, schnell diffundierenden Elementen kann zur Komplexbildung mit Sondenkernen führen. Diese Verbindungen können thermisch sehr stabil sein.

Dieses Phänomen wird auch für Proben beobachtet, die mit einer unterschiedlichen Dosis Indium implantiert worden sind [LORE 01, LORE 02]. Der mittels PAC gemessene Anteil ungestörter Sondenkerne streut in einer Breite von 10 bis 15 %. Ein guter Teil davon ist auf Unterschiede von Probe zu Probe zurückzuführen. Die exakte Bestimmung der implantierten Dosis ist schwierig, weil das Strahlprofil in der Regel nicht uniform

ist und nur indirekt über den Implantationsstrom gemessen werden kann. Größere Abweichungen in der tatsächlich implantierten Dosis können so möglicherweise unerkannt bleiben. Ein deutlicher, dosisabhängiger Effekt wird lediglich für die Quadrupolfrequenz beobachtet, die mit zunehmender Dosis ebenfalls leicht zunimmt.

Die Unterschiede zwischen Proben verschiedener Hersteller hingegen sind zumindest für den Temperaturbereich um Raumtemperatur vernachlässigbar. So liefern die Proben GL2 von *Cree* und GL4 von *Global Light* (siehe Tabelle 6.1) vergleichbare Ergebnisse.

Die Auswertung der zweiten Kaskade mit dem kurzlebigen 2^+ -Zwischenniveau bei 79 keV im Zerfallsschema des ^{172}Lu ermöglicht eine zweite Messung des elektrischen Feldgradienten innerhalb weniger ns nach der ersten Kaskade. Die Verzögerung der zweiten Messung ist nicht fest, da die Lebensdauer des ersten Zwischenzustands statistisch verteilt ist. Dennoch ermöglicht sie es, eventuelle Veränderungen der vorherrschenden Kristallfelder zu erkennen. Wie bereits in der Diskussion in Abschnitt 6.1.1 erwähnt, erlaubt die Halbwertszeit von nur 1,65 ns deutlich weniger präzise Aussagen. Die aus der kurzen Lebensdauer gewonnenen Daten sind auch hier mit den Resultaten aus den PAC-Spektren der langen Lebensdauer vereinbar. Auch für die temperaturabhängigen Messungen können somit *after-effects* bei der Betrachtung der Daten ausgeschlossen werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolkopplungskonstante des ungestörten Anteils $\nu_{Q,u}$ ist außerordentlich stark. Sie wird in Abschnitt 6.3 den Resultaten, die mit anderen Sondenkernen wie zum Beispiel ^{181}Hf gewonnen wurden, gegenübergestellt.

6.2 Messungen mit anderen Sondenkernen

Es existieren bereits Untersuchungen an GaN-Proben, durchgeführt mit anderen PAC-Sondenkernen. Die Diplomarbeit von F. Ruske [RUSK 01] und die Doktorarbeit von K. Lorenz [LORE 02] liefern an dieser Stelle Vergleichsdaten für Messungen mit ^{111}In (^{111}Cd) bzw. ^{181}Hf (^{181}Ta). Das Element Indium gehört genau wie Gallium zur dritten Hauptgruppe und seine Masse ist von der der Seltenen Erden sehr verschieden. Hafnium liegt im Periodensystem der Elemente in unmittelbarer Nachbarschaft zu den Seltenen Erden.

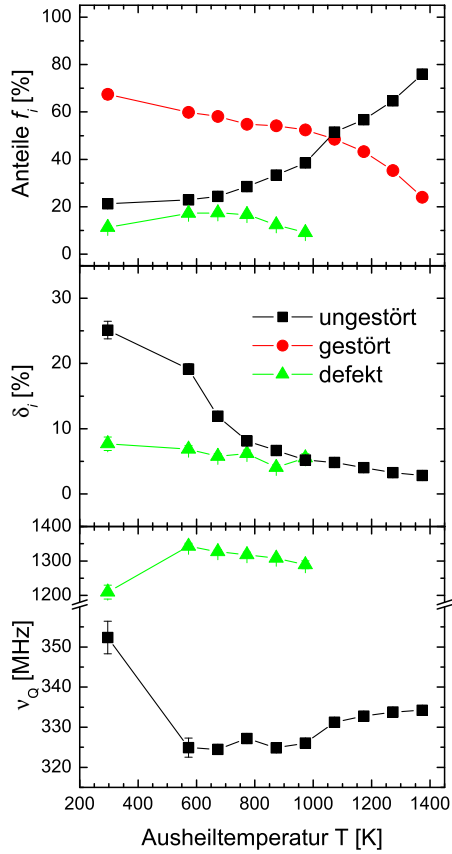
Im Folgenden werden die Ergebnisse aus diesen Arbeiten für die Diskussion noch einmal kurz zusammengefasst. Sie sollen helfen, die Frage zu beantworten, inwiefern diese chemisch durchaus unterschiedlichen Elemente vergleichbare Resultate liefern.

6.2.1 Untersuchungen mit ^{181}Hf

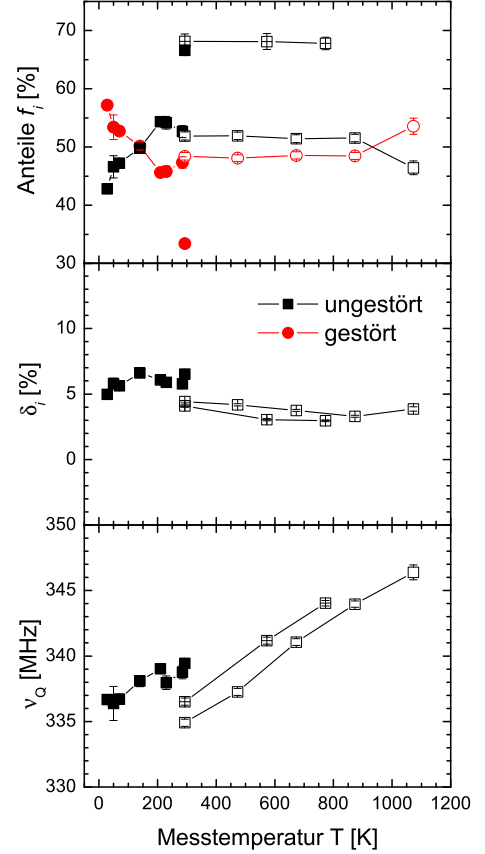
Ausheilprogramm

Aufgrund der deutlich höheren beobachteten Signalamplitude ($A_{22} \approx -0,15$) zeigen die R-Wert-Spektren von PAC-Messungen mit dem Isotop ^{181}Hf mehr Details. Die *p*-leitende Mg-dotierte GaN-Probe wurde bei einer Energie von 160 keV und einer mittleren Dosis von rund $10^{13} \text{ at cm}^{-2}$ implantiert.

Die Zusammenfassung der Resultate des Ausheilprogramms mit Temperaturschritten zwischen 573 und 1373 K ist in Abbildung 6.8.a dargestellt. Der Anteil Sondenkerne in



(a)



(b)

Abbildung 6.8: (a) Resultate eines isochronen Ausheilprogramms und (b) Temperaturabhängigkeit der Parameter f_i , ν_Q und δ_u gemessen mit dem Isotop ^{181}Hf in GaN. Die unterschiedlichen Symbole stellen verschiedene Proben dar. Der Dissertation von K. Lorenz entnommen [LORE 02]

ungestörter Gitterumgebung nimmt bei niedrigen Temperaturen nur langsam zu. Mit ansteigender Temperatur beschleunigt der Ausheilvorgang und erreicht ein Maximum von 76 % nach dem Schritt bei 1373 K.

Die Sondenkerne des ungestörten Anteils unterliegen einem axialsymmetrischen elektrischen Feldgradienten. Dessen Stärke nimmt mit zunehmender Temperatur leicht zu. Die Quadrupolkopplungskonstante ν_Q nimmt von ca. 325 MHz nach dem ersten Ausheilschritt auf knapp 335 MHz zu. Die Dämpfung der Wechselwirkungsfrequenz fällt zunächst bis etwa 1000 K stark ab und erreicht schließlich mit rund 2,5 % einen sehr niedrigen Wert. Eine Quadrupolkopplungskonstante von 335 MHz entspricht einem elektrischen Feldgradienten von $5,9 \cdot 10^{17} \text{ Vcm}^{-2}$. Unter Berücksichtigung des *Sternheimer-Faktors* $(1 - \gamma_\infty) = 62$ [FEIO 69] ergibt sich daraus $|V_{zz}| = 9,5 \cdot 10^{15} \text{ Vcm}^{-2}$.

Zusätzlich tritt noch ein Defektanteil auf, der ein Maximum von 18 % bei 673 K erreicht und oberhalb von 973 K wieder verschwindet. Seine Dämpfung ist mit 5 % ebenfalls gering.

Der Anteil Sondenkerne in ungestörter Gitterumgebung wird dabei Sondenatomen zugeordnet, die im GaN den Platz eines Galliumatoms einnehmen und deren nähere Umgebung ausgeheilt bzw. frei von Defekten ist. Der Defektanteil wird von einem Defekt verursacht, der sich an das Sondenatom heftet. Möglicherweise handelt es sich dabei um eine Stickstoffleerstelle. Die verbleibenden Atome befinden sich in einer erheblich gestörten Umgebung, der kein einheitlicher Feldgradient zugeordnet werden kann.

Orientierungsmessung

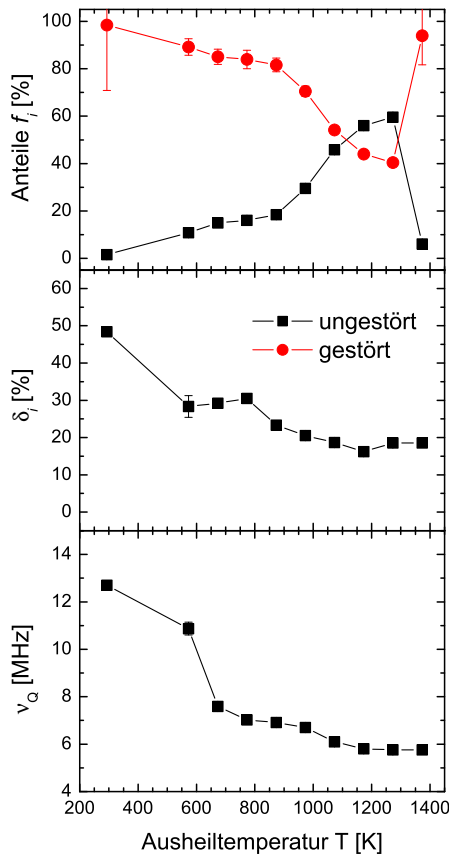
Die Orientierungsmessungen zeigen, dass die Wechselwirkungsfrequenz des ungestörten Anteils verschwindet, wenn die Probenormale auf den Start-Detektor gerichtet wird. Dieses Verhalten ist ein klarer Hinweis auf die Ausrichtung des zugehörigen elektrischen Feldgradienten entlang der Probenormale, die mit der $\langle 0001 \rangle$ -Achse des GaN-Kristalls zusammenfällt.

Temperaturabhängigkeit

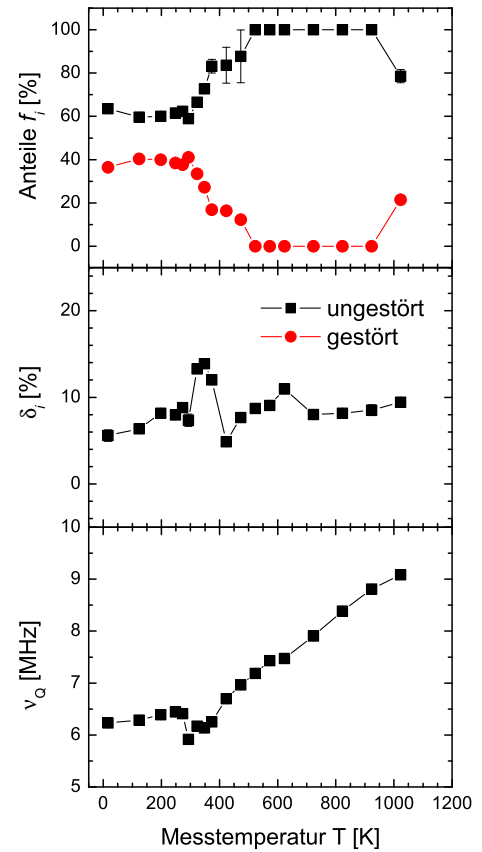
Für die Messung der Temperaturabhängigkeit des Gitterfeldgradienten am Ort des Sondenkerns wurden Proben implantiert und anschließend bei 1273 K ausgeheilt.

Der Anteil Sondenkerne in ungestörter Umgebung liegt stabil bei etwa 50 % bzw. knapp 70 % für eine andere Probe (siehe Abbildung 6.8.b). Oberhalb von Raumtemperatur verändern sich diese Werte nicht. In einem Fall wird bei der Messung bei 1073 K eine leichte Abnahme auf ca. 47 % beobachtet. Unterhalb von Raumtemperatur nimmt der Anteil stetig ab und erreicht 43 % bei 30 K.

Die relative Änderung der Quadrupolkopplungskonstante ν_Q zeigt in dem betrachteten Temperaturbereich eine nahezu lineare Abhängigkeit von der Temperatur. Auch die Axialsymmetrie des zugehörigen Feldgradienten bleibt erhalten. Bei Raumtemperatur liegen die Werte für ν_Q um 335 MHz und nehmen auf bis zu 346 MHz bei 1093 K zu. Die Probe zur Messung unterhalb von Raumtemperatur liefert Werte, die systematisch verschoben sind. Sie beginnen bei 339 MHz bei Raumtemperatur bis zu 337 MHz bei



(a)



(b)

Abbildung 6.9: (a) Resultate eines isochronen Ausheilprogramms und (b) Temperaturabhängigkeit der Parameter f_i , $\nu_{Q,u}$ und δ_u gemessen mit dem Isotop ^{111}In in GaN. Der Dissertation von K. Lorenz entnommen [LORE 02]

30 K. Diese systematische Verschiebung der Messpunkte fällt jedoch deutlich geringer aus als die für PAC-Anlagen typischen Toleranzen von rund 3 %.

6.2.2 Untersuchungen mit ^{111}In

Ausheilprogramm

Für die von K. Lorenz durchgeführten Untersuchungen mit dem Isotop ^{111}In wurde das selbe Material eingesetzt, das auch für die hier vermessene Probe GL2 verwendet wird (siehe Tabelle 6.1). Die Proben für diese Untersuchungen wurden mit einer Dosis von $10^{13} \text{ at cm}^{-2}$ bei einer Energie von 160 keV implantiert.

Direkt nach der Implantation sind keine Sondenatome in ungestörter Gitterumgebung zu finden. Der Anteil steigt dann, wie für Hafnium beobachtet, zunächst nur langsam an ^{b)}. Ab einer Ausheiltemperatur von 873 K verstärkt sich der Ausheilvorgang und der Anteil f_u erreicht ein Maximum von rund 60 % nach der Behandlung bei 1273 K. Die zugehörigen Daten sind in Abbildung 6.9 dargestellt. Ein Ausheilen bei noch höheren Temperaturen führt zu einem fast kompletten Verlust des ungestörten Anteils.

Die Quadrupolfrequenz des ungestörten Anteils nimmt zunächst stark ab und stabilisiert sich schließlich bei etwa 6 MHz. Die zugeordnete Dämpfung δ_u ist aufgrund der langsamen Wechselwirkungsfrequenz nur schwer zu beurteilen. Generell fällt sie von rund 48 % auf knapp unter 20 %. Anzumerken ist, dass die langsame Wechselwirkungsfrequenz in Verbindung mit dem begrenzten Zeitfenster die genaue Unterscheidung zwischen Dämpfung und Frequenz erschwert.

Am Kern des Cadmiumatoms wird bei Raumtemperatur ein elektrischer Feldgradient mit einem Betrag von $3,06 \cdot 10^{16} \text{ V cm}^{-2}$ gemessen. Unter Berücksichtigung des *Sternheimer*-Faktors von $(1 - \gamma_\infty) = 30$ [FEIO 69] ergibt sich $1,02(5) \cdot 10^{15} \text{ V cm}^{-2}$.

Für Indium wird nach dem Ausheilen bei 1373 K die Zersetzung der Probenoberfläche beobachtet. Sie kündigt sich bereits nach dem Schritt bei 1273 K durch eine leichte Zunahme der Dämpfung an. Die Auflösung erfolgt durch Ausdiffusion des Stickstoffs. Auf der Probenoberfläche bildet sich zunächst flüssiges Gallium, das anschließend als unterkühlte Schmelze oder in kristalliner Form auf der Probenoberfläche verbleibt.

Neben dem ungestörten Anteil wird ebenfalls ein kleiner Defektanteil mit einer charakteristischen Frequenz um 13 MHz beobachtet, dessen Verhalten ausführlich in der Diplomarbeit von F. Ruske beschrieben wird. [RUSK 01]

Orientierungsmessung

Auch mit dem Sondenkern ¹¹¹In wird die Ausrichtung des elektrischen Feldgradienten an Sondenkernen in ungestörter Gitterumgebung entlang der $\langle 0001 \rangle$ -Achse des GaN-Einkristalls beobachtet.

Temperaturabhängigkeit

Die Messung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Quadrupolwechselwirkung zeigt zwei ungewöhnliche Verhaltensweisen. Sie betreffen die Quadrupolkopplungskonstante $\nu_{Q,u}$ und den Anteil Sondenkerne in ungestörter Gitterumgebung f_u . Diese beiden Effekte sind noch dazu reversibel.

Während der Anteil f_u bei Messungen unterhalb Raumtemperatur im wesentlichen stabil bei ca. 60 % bleibt, nimmt er zu höheren Temperaturen schnell zu und ist bei Messungen ab 773 K vereinbar mit 100 %. Alle Sondenkerne befinden sich demnach auf einheitlichen Gitterplätzen mit einer gut ausgeheilten Umgebung.

Unterhalb Raumtemperatur ändert sich $\nu_{Q,u}$ kaum. Es ist lediglich eine geringfügige Abnahme zu beobachten. Oberhalb Raumtemperatur hingegen wird ein deutlich stärkerer Anstieg beobachtet. Die Frequenz erreicht hier bis zu 9 MHz bei einer Messung bei

^{b)}Für die Vergleichsmessungen mit Hafnium siehe auch Abschnitt 6.2.1 und Abbildung 6.8.

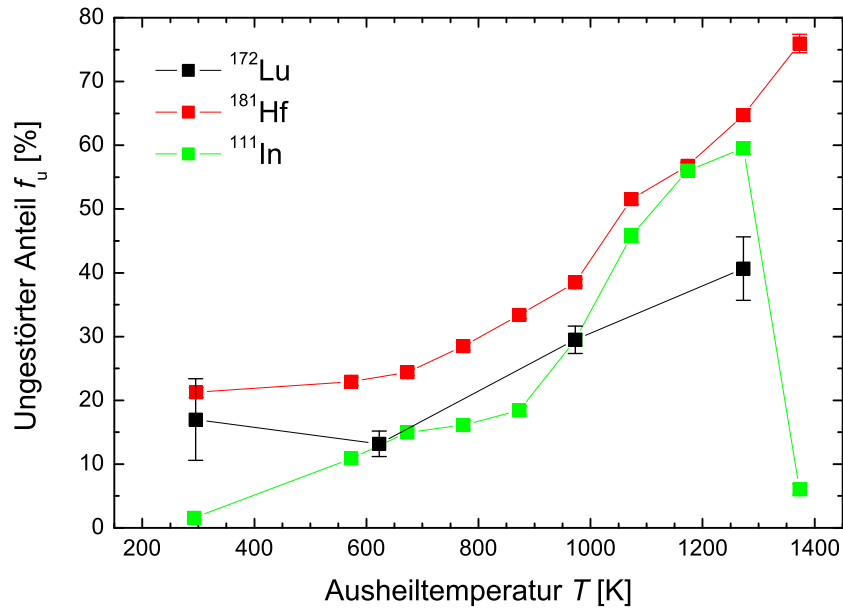


Abbildung 6.10: Vergleich der Entwicklung des ungestörten Anteils f_u während eines Ausheilprogramms in GaN gemessen mit den Isotopen ^{172}Lu (^{172}Yb), ^{181}Hf (^{181}Ta) und ^{111}In (^{111}Cd). Die Daten für ^{181}Hf und ^{111}In stammen aus [LORE 02]. Alle Sonden zeigen einen ähnlichen Verlauf. Eine nennenswerte Zunahme des ungestörten Anteils beginnt erst oberhalb von 800 K.

1023 K. Dies entspricht einer Zunahme um 50 % im Vergleich zu Raumtemperatur. Neben einem Modell mit zwei Geraden für die Steigung in den Temperaturbereichen unter und oberhalb Raumtemperatur kann das Verhalten auch mit einer $T^{\frac{3}{2}}$ -Abhängigkeit beschrieben werden. Dabei nimmt der Steigungsparameter bis auf das Vorzeichen einen für Metalle typischen Wert an.

6.3 Diskussion

Ausheilverhalten

Im Verlauf des Ausheilprogramms zeigen die im Rahmen dieser Arbeit mit dem Isotop ^{172}Lu durchgeführten Messungen einige Ähnlichkeiten zu dem Verhalten anderer PAC-Isotope. Für die Isotope ^{172}Lu und ^{181}Hf zeigt sich, dass sich bereits direkt nach der Implantation ein nicht verschwindender Anteil zwischen 10 und 20 % der Sondenkerne auf einheitlichen Plätzen befindet. Ähnlich ist ebenfalls, dass unterhalb von 800 K kein nennenswerter Anstieg dieses Anteils zu beobachten ist. Oberhalb wird hingegen ein

kontinuierlicher Anstieg des Anteils beobachtet. Bei ^{172}Lu ist dieser weniger stark ausgeprägt und es wird lediglich ein Maximum von 41(5) % erreicht (siehe Abbildung 6.10). Der höchste mit anderen Sondenkernen erzielte Wert liegt für ^{181}Hf bei knapp 80 % bzw. für ^{111}In bei rund 60 %. Gründe hierfür wurden bereits in Abschnitt 6.1.1 diskutiert.

Die Quadrupolfrequenz ν_Q nimmt für die PAC-Isotope ^{172}Lu und ^{181}Hf , abgesehen von der Messung an der nicht ausgeheilten Probe, im Verlauf des Ausheilprogramms geringfügig zu. Bei Hafnium beträgt die Zunahme rund 3 %. Im Fall des Lutetium ist die Zunahme mit rund 10 % ähnlich. Für Indium hingegen wird eine Abnahme beobachtet. Im Rahmen der Messgenauigkeit sind die Werte für Lutetium und Hafnium gut vereinbar.

Das Verhalten der Dämpfung des ungestörten Anteils δ_u ist für alle PAC-Isotope ähnlich. Nach einem zunächst steilen Abfall bis etwa 600 K folgt nur noch eine geringe Abnahme bei höheren Temperaturen.

Alle Sondenkerne zeigen für den ungestörten Anteil eine ähnliche Symmetrie der Umgebung. Die Ausrichtung der Hauptkomponente des elektrischen Feldgradienten liegt entlang der $\langle 0001 \rangle$ -Kristallachse und die Umgebung der Sondenatome ist zylindersymmetrisch. Zusammen mit dem Ausheilverhalten zeigt dies, dass zumindest die Lutetium- und Hafniumatome auf sehr ähnliche Weise in das Wirtsgitter GaN eingebaut werden. Darüber hinaus lässt das ähnliche Ausheilverhalten auch darauf schließen, dass die unmittelbar nach der Implantation an die Sondenatome gebundenen Defekte für Lutetium und für Hafnium ähnlich sind.

Temperaturabhängigkeit der Sondenanteile

Für ^{172}Lu und ^{181}Hf wird eine ähnliche Temperaturabhängigkeit des ungestörten Anteils f_u beobachtet. In einem breiten Bereich oberhalb Raumtemperatur ist der Anteil nahezu konstant. Erst ab etwa 1000 K nimmt der Anteil im Falle des Hafniums leicht ab. Dieses Verhalten kann auch bei Messungen mit ^{111}In beobachtet werden. Der Rückgang wird durch die thermische Zersetzung der Probe verursacht, die an der Oberfläche beginnt. Dabei diffundiert der Stickstoff aus der Probenoberfläche und hinterlässt zunächst ein stark gestörtes Gitter in der Nähe zur Oberfläche, später eine Schicht reines Gallium [PENN 07]. Wie erwartet ist dieser Vorgang unabhängig von dem implantierten Element bzw. dem verwendeten Sondenkern.

Unterhalb Raumtemperatur verändert sich der Anteil ebenfalls nur wenig. Tendenziell ist bei Lutetium und Hafnium eine Abnahme zu beobachten, die absolut gesehen um 10 % ausmacht. Bei Indium bleibt der Wert weitgehend stabil und steigt erst bei der Messung bei 25 K geringfügig an.

Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkung

In Abbildung 6.11 werden die normierten Werte für den Betrag des elektrischen Feldgradienten für die drei Sondenkerne gegenübergestellt. Die Werte für Hafnium lassen sich nach K. Lorenz gut mit einem einfachen Punktladungsmodell beschreiben [LORE 02]. Sowohl die Messungen mit ^{111}In als auch die Messungen mit ^{172}Lu weichen deutlich

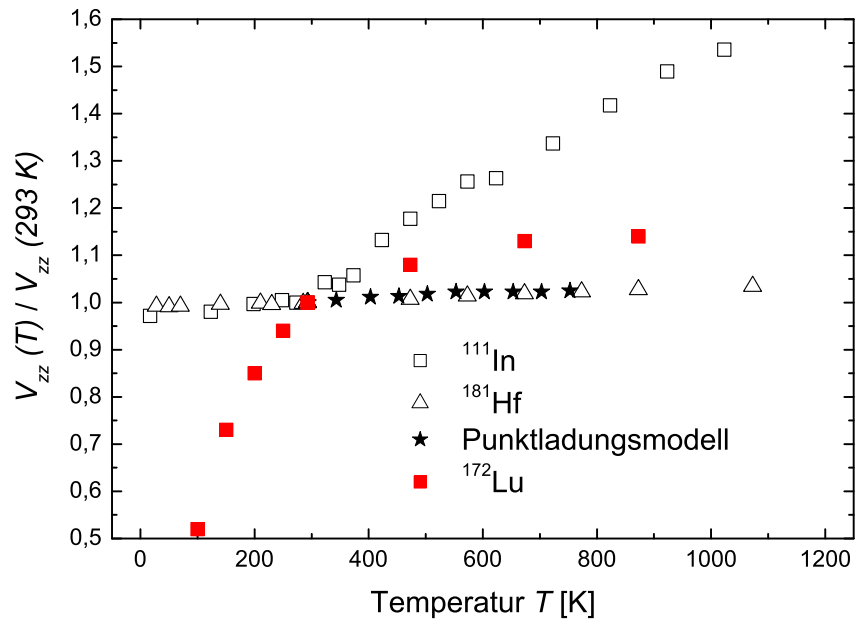


Abbildung 6.11: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Hauptkomponente des elektrischen Feldgradienten V_{zz} in GaN gemessen mit den Isotopen ^{172}Lu (^{172}Yb), ^{181}Hf (^{181}Ta) und ^{111}In (^{111}Cd). Resultate eines Punktladungsmodells mit konstantem u -Parameter dienen als Referenz. Die Daten für ^{181}Hf , ^{111}In und das Punktladungsmodell stammen aus [LORE 02].

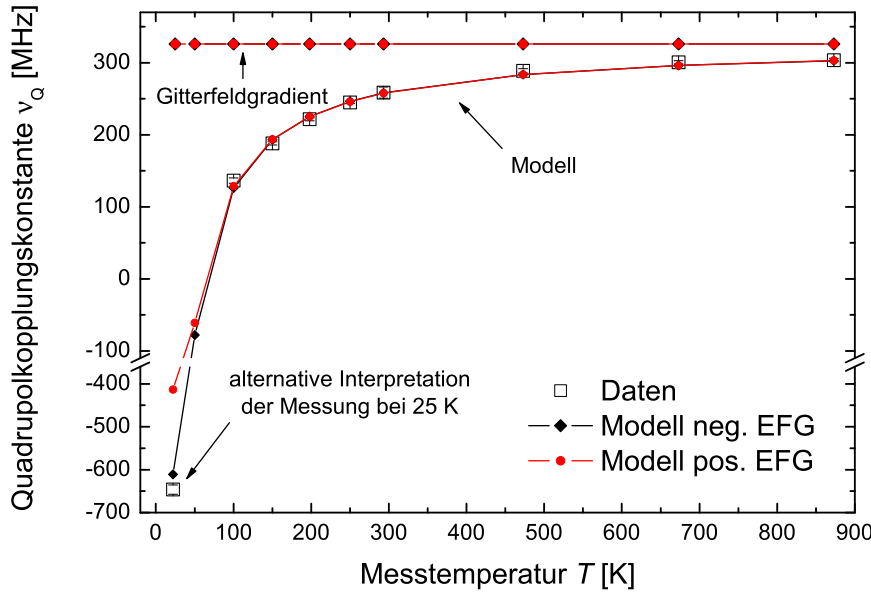


Abbildung 6.12: Die Anpassung des Modells aus Kapitel 4 an die Daten für die Quadrupolkopplungskonstante $\nu_{Q,u}$ für ^{172}Lu in GaN ergibt $|V_{zz}^{\text{Gitter}}| = 4,7 \cdot 10^{17} \text{ V cm}^{-2}$. Der Übergang der Werte in den negativen Bereich soll den Vorzeichenwechsel des Gesamtfeldgradienten darstellen.

von diesem Verhalten ab. Indium folgt nur unterhalb von Raumtemperatur in etwa der Vorhersage des Punktladungsmodells.

Das Verhalten bei Lutetium ist deutlich anders. Die Datenpunkte ergeben eine in einem weiten Bogen gekrümmte Kurve, die sich bei hohen Temperaturen asymptotisch der Vorhersage des Punktladungsmodells nähert. Das Gitter ist als Ursache für diesen Effekt unwahrscheinlich, da bei solchen Fällen eher eine Stabilisierung der Parameter bei tiefen Temperaturen erwartet wird.

Wenn Ytterbium in dreifach geladenem Zustand in GaN eingebaut wird, wird die unabgeschlossene $4f$ -Elektronenschale einen zusätzlichen Beitrag zum Gesamtfeldgradienten liefern. Entsprechend dem in Kapitel 4 vorgestellten Modell ist der Beitrag dieser Schale stark temperaturabhängig.

Die Anpassung des Modells an die Messdaten erfolgt mit den Parametern für den Gitterfeldgradienten V_{zz}^{Gitter} und dem Quadrupolkopplungsfaktor Q_{4f} der $4f$ -Schale mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate. Dabei wird ein mit den Messfehlern gewichtetes χ^2 verwendet. Die Auswertung erfolgt nur für den Temperaturbereich zwischen 100 und 873 K. Das Resultat der Auswertung ist in Abbildung 6.12 dargestellt.

Der Fit liefert für den Betrag des Gitterfeldgradienten $|V_{zz}^{\text{Gitter}}| = 4,7 \cdot 10^{17} \text{ V cm}^{-2}$. Die Aufspaltung der *Kramers*-Dubletts der $4f$ -Schale ist für positiven Feldgradienten

Gitterfeldgradient $V_{zz}^{\text{Gitter}} \text{ [}\cdot 10^{17} \text{ V cm}^{-2}\text{]}$	Aufspaltung <i>Kramers</i> -Dubletts $h \cdot \nu_Q \text{ [meV]}$	χ^2
+4,7	3,6	16
−4,7	3,5	19

Tabelle 6.3: Resultate der Anpassung des Modells aus Kapitel 4 an die Messdaten für ^{172}Lu in GaN.

3,6 meV und für negativen Feldgradienten 3,5 meV. Aus dem χ^2 der beiden Varianten ergibt sich nur ein sehr geringer Vorteil zu Gunsten eines positiven Gitterfeldgradienten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst.

Der geringe Unterschied im χ^2 ermöglicht in diesem Fall keine Aussage über das tatsächliche Vorzeichen des elektrischen Feldgradienten. Die Kurven für positives und negatives Vorzeichen unterscheiden sich oberhalb von 50 K praktisch nicht. Erst um 25 K ergeben sich deutliche Unterschiede, die auf die unterschiedlichen Abstände zwischen den einzelnen *Kramers*-Dubletts zurückzuführen sind. Im Bereich tiefer Temperaturen machen sich selbst geringe Unterschiede in den Besetzungswahrscheinlichkeiten deutlich bemerkbar.

Die Interpretation des bei 25 K aufgenommenen Spektrums als auflösbare Frequenz mit einer starken Dämpfung ergibt einen zusätzlichen Messpunkt mit einer Quadrupolfrequenz von rund 646(11) MHz. Die Lage dieses Punkts spricht somit eher für ein negatives Vorzeichen des Gitterfeldgradienten (siehe Abbildung 6.12). Dieser einzelne Punkt ist jedoch mit einer großen Unsicherheit behaftet. Deshalb ist keine klare Aussage über das Vorzeichen des Gitterfeldgradienten ohne zusätzliche Daten im Temperaturbereich zwischen 0 und 50 K möglich.

Auch die Dämpfung des ungestörten Anteils zeigt unterhalb von 300 K eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Die starke Zunahme im Bereich um 100 K kann mit der Abnahme der Fluktuationsrate zwischen den einzelnen *Kramers*-Dubletts erklärt werden. Wenn sich diese verringert, führt dies lokal zu einer zunehmenden Abweichung vom statistischen Mittel und somit zu einer Verbreiterung der Verteilung der Wechselwirkungsfrequenzen. Die Dämpfung beschreibt nichts anderes als die Breite dieser Verteilung.

Nach der Korrektur mit den *Sternheimer*-Faktoren können die Werte für die Gitterfeldgradienten direkt miteinander verglichen werden. Tabelle 6.4 stellt die Resultate für die Sonden ^{111}In , ^{181}Hf und ^{172}Lu gegenüber. Der Gitterfeldgradient für Lutetium liegt somit in der selben Größenordnung wie der für Hafnium. Die Analyse der Daten für ^{172}Lu ergibt, dass der Gitterfeldgradient keine oder nur eine sehr schwache Temperaturabhängigkeit besitzt. Dies ist in Einklang mit Messungen mit ^{181}Hf , bei denen ebenfalls nur eine schwache Temperaturabhängigkeit beobachtet wird. Auch von Simulationen mit dem Punktladungsmodell wird dieses Verhalten vorhergesagt.

Sonde	<i>Sternheimer-Faktor</i> ^{s)}	$ \mathbf{V}_{zz}^{\text{Gitter}} $
	$(1 - \gamma_{\infty})$	$[\cdot 10^{15} \text{ V cm}^{-2}]$
$^{172}\text{Lu}(^{172}\text{Yb})$	~ 80	$\sim 5,9$
$^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$	62	$9,8(1)^{\text{a)}$
$^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$	30	$1,02(5)^{\text{a)}$

Tabelle 6.4: Vergleich der Gitterfeldgradienten für verschiedene Sonden in GaN. Die bei Raumtemperatur gemessenen Werte für den elektrischen Feldgradienten werden mit dem *Sternheimer*-Faktor korrigiert (siehe Seite 143).

^aAus der Dissertation von K. Lorenz [LORE 02]

^sDie *Sternheimer*-Faktoren für ^{181}Ta und ^{111}Cd sind entnommen aus [FEIO 69], für die Seltene Erde aus [PELZ 70].

7 Messungen in ZnO

7.1 Messungen mit der Sonde ^{172}Lu

Die Probenherstellung erfolgt wie im Abschnitt 6.1 für GaN beschrieben. Das verwendete ZnO-Material der Firma *SPL* ist nominell undotiert. Tabelle 7.1 gibt eine Übersicht über die eingesetzten Proben und ihre wichtigsten physikalischen Eigenschaften.

7.1.1 Ausheilprogramm

Die implantierten ZnO-Proben werden im Rahmen dieser Arbeit – wie die GaN-Proben auch – mit einem isochronen Ausheilverfahren behandelt. Die Probe wird dafür bei unterschiedlichen Temperaturen für 120 s unter Stickstoffatmosphäre ausgeheilt. Die Probenoberfläche wird hier jedoch durch ein *proximity-cap*, bestehend aus einer identischen, aber unimplantierten ZnO Probe, geschützt. Die Probe ZL1 wird bei 773, 973 und 1273 K ausgeheilt. Die zwischen den Ausheilschritten bei Raumtemperatur aufgezeichneten PAC-Spektren befinden sich in Abbildung 7.1.

Die Auswertung erfolgt ebenfalls nach dem bereits beschriebenen Ansatz, der zwei Arten von Umgebungen von Sondenkernen annimmt. Sie werden durch zwei einkristalline Anteile mit einem zylindersymmetrischen Feldgradienten beschrieben, der entlang der $\langle 0001 \rangle$ -Achse orientiert ist. Der Anteil mit der geringeren Dämpfung wird hierbei als ungestörter Anteil bezeichnet und beschreibt Sondenkerne, die auf Gitterplätzen sitzen und sich in einer von Gitterschäden freien Umgebung befinden. Der andere Anteil wird als gestörter Anteil bezeichnet und beschreibt die verbleibenden Sondenkerne.

Messungen

Bereits in der Messung, die direkt nach der Implantation durchgeführt wurde, ist die Wechselwirkungsfrequenz klar zu erkennen. Die Amplitude des ungestörten Anteils ist allerdings gering und gedämpft. Die Quadrupolfrequenz beträgt für die nicht ausgeheilte Probe 146(3) MHz. Durch die folgenden Ausheilschritte bleibt diese Frequenz unbeeinflusst (siehe Abbildung 7.2). Der gewichtete Mittelwert für die Quadrupolfrequenz ν_Q ergibt 148(1) MHz. Dies entspricht einem elektrischen Feldgradienten von $|V_{zz}| = 2,1(3) \cdot 10^{17} \text{ V cm}^{-2}$.

Der Anteil Sondenkerne, die einer ungestörten Gitterumgebung zugeordnet werden, beträgt bei der unbehandelten Probe 28(2) %. Nach dem Ausheilschritt bei 773 K findet mit 26(1) % keine Änderung statt. Erst nach dem Ausheilen bei 973 K erhöht sich der Anteil auf 33(2) %, um anschließend nach der Behandlung bei 1273 K den für diese Messreihe maximalen Wert von 39(1) % zu erreichen.

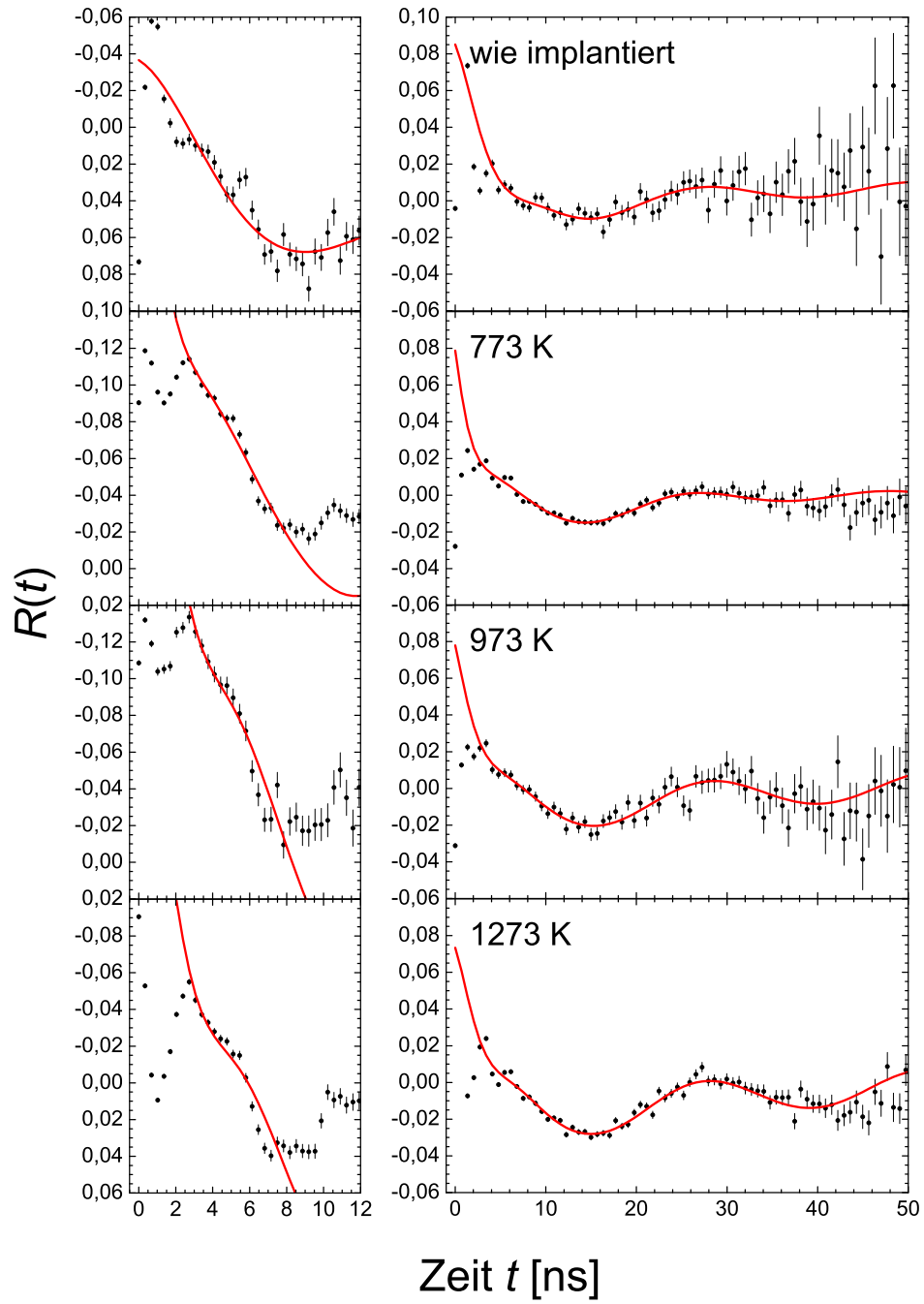


Abbildung 7.1: PAC-Spektren zum Ausheilprogramm für ZnO, gemessen mit dem Sondenkern ^{172}Lu . Die Probe wurde im Anschluss an die Implantation bei 773, 973 und 1273 K ausgeheilt. Die Wechselwirkungsfrequenz des ungestörten Anteils kann bereits nach der Implantation beobachtet werden. Links befinden sich die Spektren, die mit Hilfe der 1094–79 keV-Kaskade aufgezeichnet wurden.

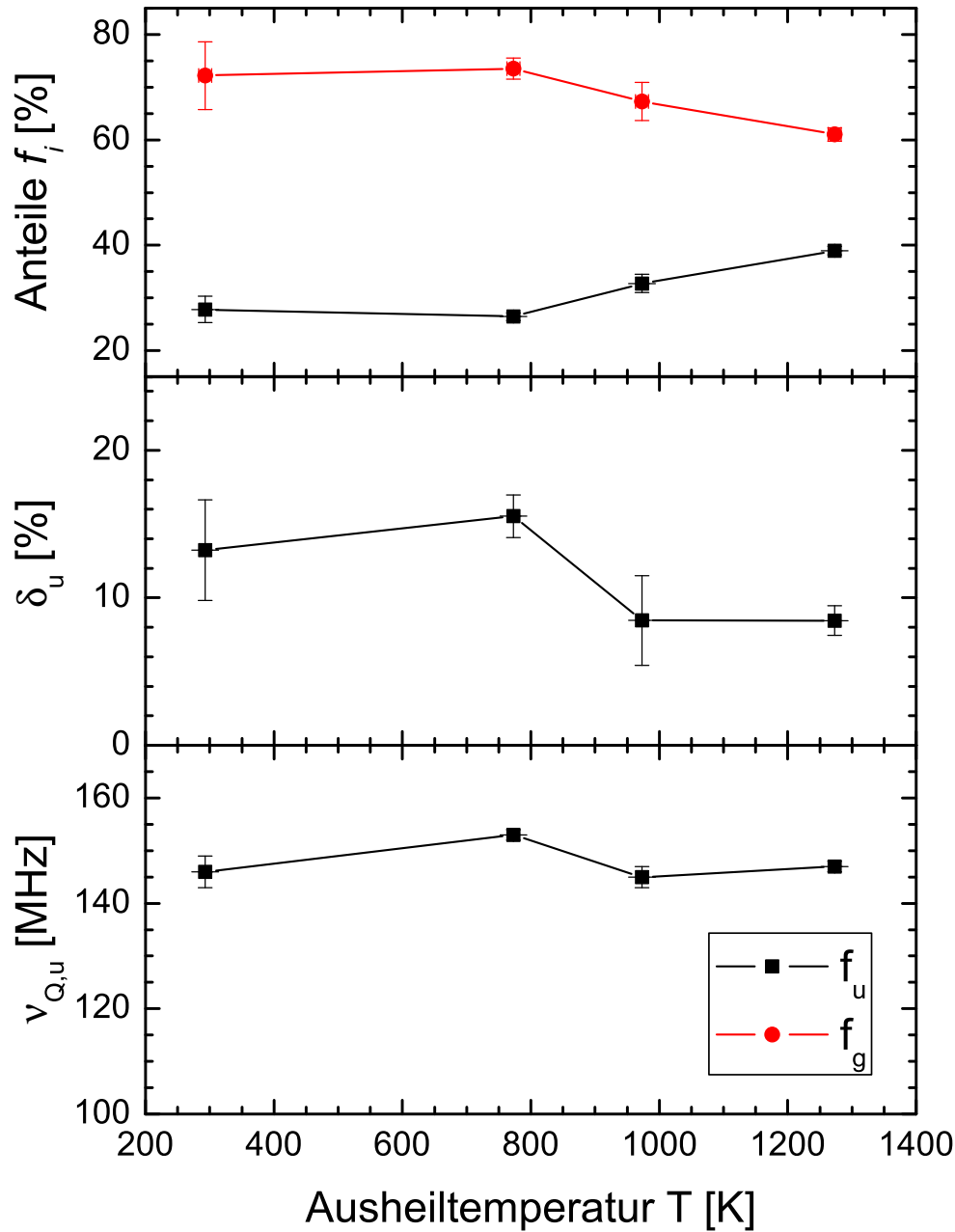


Abbildung 7.2: Zusammenfassung der Ergebnisse des Ausheilprogramms in ZnO, gemessen mit dem Sondenkern ^{172}Lu . Eine Zunahme des substitutionellen Anteils f_u zu Lasten des gestörten (f_g) wird erst für Ausheiltemperaturen von 973 K und höher beobachtet. Die Dämpfung δ_u der zugehörigen Wechselwirkungsfrequenz ist bereits unmittelbar nach der Implantation gering und nimmt im Verlauf des Ausheilprogramms nur wenig ab.

Probe	Hersteller	Eigenschaften
ZL1, ZL2, ZL4, ZH1a, ZH1b, ZH2, ZH3	SPL ^{a)}	0,5 mm dickes <i>bulk</i> -Material, nominell undotiert, <i>n</i> -leitend, Probennormale parallel zu $\langle 0001 \rangle$

Tabelle 7.1: Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten ZnO-Proben.

^aSPL Surface Preparation Laboratory: Penningweg 69F, 1507 DE Zaandam, Niederlande

Auch die Dämpfung des ungestörten Anteils, die nach der Implantation bei 13(3) % liegt, ändert sich nach dem ersten Ausheilschritt bei 773 K nicht. Sie liegt unverändert bei 16(1) %. Nach dem Ausheilen bei 973 K nimmt sie sprunghaft auf 8(3) % ab und ändert sich nicht mehr durch Ausheilen bei höheren Temperaturen.

Neben der γ - γ -Kaskade um das Niveau mit der langen Lebensdauer können mit Einschränkungen auch die Teile der Spektren ausgewertet werden, die aus der Kaskade mit dem Zwischenniveau mit der kurzen Lebensdauer gewonnen werden (siehe Abschnitt 6.1.1). Die hierzu gehörenden PAC-Spektren befinden sich im linken Teil von Abbildung 7.1.

Da die Daten aus der kurzen Lebensdauer jedoch mit großen Unsicherheiten behaftet sind, wird auf eine eigenständige Anpassung der theoretischen Störfunktion verzichtet. Stattdessen werden die Resultate, die aus der langen Lebensdauer gewonnen wurden, umgerechnet und übertragen. Als freie Parameter dienen in diesem Fall eine multiplikative Konstante an den Anisotropiekoeffizienten A_{22} sowie eine additive Konstante, die die schwer einschätzbare Untergrundzählrate in den Einzelspektren kompensiert. Die Anpassung dieser beiden Parameter gibt gut die Daten wieder und liefert Werte für das gewichtete χ^2 , die in der Regel zwischen 1 und 2 liegen.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Feldgradienten in ZnO werden die Proben ZL2 und ZL4 zunächst bei 1273 bzw. 1173 K ausgeheilt. Der Anteil ungestörter Sondenkerne steigt für die Probe ZL2 von 9(2) auf 34(1) % und für die Probe ZL4 von 16(1) auf 45(1) %. Die Quadrupolwechselwirkungsfrequenz liegt mit 153(9) bzw. 159(2) MHz vor dem Ausheilschritt tendenziell etwas höher als danach mit 146(1) bzw. 143(1) MHz. Die Dämpfung der Wechselwirkungsfrequenz nimmt bei beiden Proben stark ab. Sie fällt von etwa 17(5) auf 5(1) % für die Probe ZL2 und von 8(2) auf 2(2) % für die Probe ZL4.

Für die Anpassung der theoretischen Störfunktion an die Messdaten kann auf die Verwendung eines Asymmetrieparameters η_u verzichtet werden. Der beobachtete elektrische Feldgradient besitzt demnach Zylindersymmetrie. Darüber hinaus ist grundsätzlich die

Orientierung der Hauptkomponente V_{zz} des Feldgradienten entlang der Probennormale festzustellen. Die Probennormale fällt mit der $\langle 0001 \rangle$ -Achse des Wirtsmaterials zusammen, das in der Wurtzitstruktur vorliegt (siehe Abbildung 2.2).

Diskussion

Die Wechselwirkungsfrequenz des ungestörten Anteils ist bereits vor dem ersten Ausheilschritt zu sehen. Dies bedeutet, dass bereits nach der Implantation ein gewisser Teil der Sondenkerne auf Gitterplätzen und in einer von Störstellen freien Gitterumgebung eingebaut wird. Dies wird sowohl von PAC-Messungen mit anderen Sondenkernen wie z.B. ^{181}Hf (siehe Abschnitt 7.2) als auch von anderen Messmethoden wie z.B. dem *emission channelling* für verschiedene Seltene Erden bestätigt [RITA 03, WAHL 03]. Die Ergebnisse der PAC-Messungen sind deutlich sensibler auf Defekte, die nicht unmittelbar an den Sondenkern angelagert sind. Daher fällt der „substitutionelle“ Anteil hier deutlich geringer aus.

Erst durch den Ausheilschritt bei 973 K kann eine nennenswerte Zunahme des Anteils ungestörter Sondenkerne mit der PAC beobachtet werden. Die Erhöhung des Anteils ist gleichbedeutend mit dem substitutionellen Einbau der Sondenkerne in einer ausgeheilten Umgebung.

Die Zunahme des Anteils geht einher mit einer geringen Verringerung der Dämpfung des Signals, die charakteristisch ist für das Ausheilen von Defekten, die an die Sondenkerne angelagert sind. Die Dämpfung der Wechselwirkungsfrequenz nimmt durch den Ausheilschritt bei 1273 K nicht weiter ab. Dies bedeutet, dass ein Großteil der nach der Implantation an die Sondenkerne angelagerten Defekte behoben ist. Unmittelbar nach der Implantation ist die Dämpfung deutlich geringer als es bei GaN beobachtet wird. Analog zu GaN kann also geschlossen werden, dass Schäden im Sauerstoffuntergitter bereits bei Raumtemperatur weitgehend ausgeheilen.

Die beobachtete Wechselwirkungsfrequenz ändert sich im Rahmen ihres Fehlers nicht. Dies weist auf eine stabile Konfiguration des Sondenkerns im Wirtsgitter hin.

7.1.2 Orientierungsmessungen

Messungen

Abbildung 7.3 zeigt die Gegenüberstellung zweier PAC-Spektren, die mit einer unterschiedlichen Orientierung der Probe im Detektorsystem durchgeführt wurden. Verglichen wird ein Spektrum, das in der normalerweise verwendeten *Raghavan*-Geometrie (die Probennormale zeigt unter 45° genau mittig zwischen zwei Detektoren) aufgenommen wurde, mit einem, bei dem die Probennormale auf den Start-Detektor zeigt. Durch die Orientierung der Probennormale auf den Start-Detektor verschwindet die Wechselwirkungsfrequenz vollständig. Das Spektrum zeigt einen flachen Verlauf bei ungefähr $-0,085$. Durch die Einschränkung, dass die Probennormale auf den Start-Detektor zeigen muss, können nur zwei der sonst acht bzw. zwölf Spektren zu einem R-Wert verrechnet werden. Dadurch ist eine geometrische Dejustierung der Probe nur schwer kompensier-

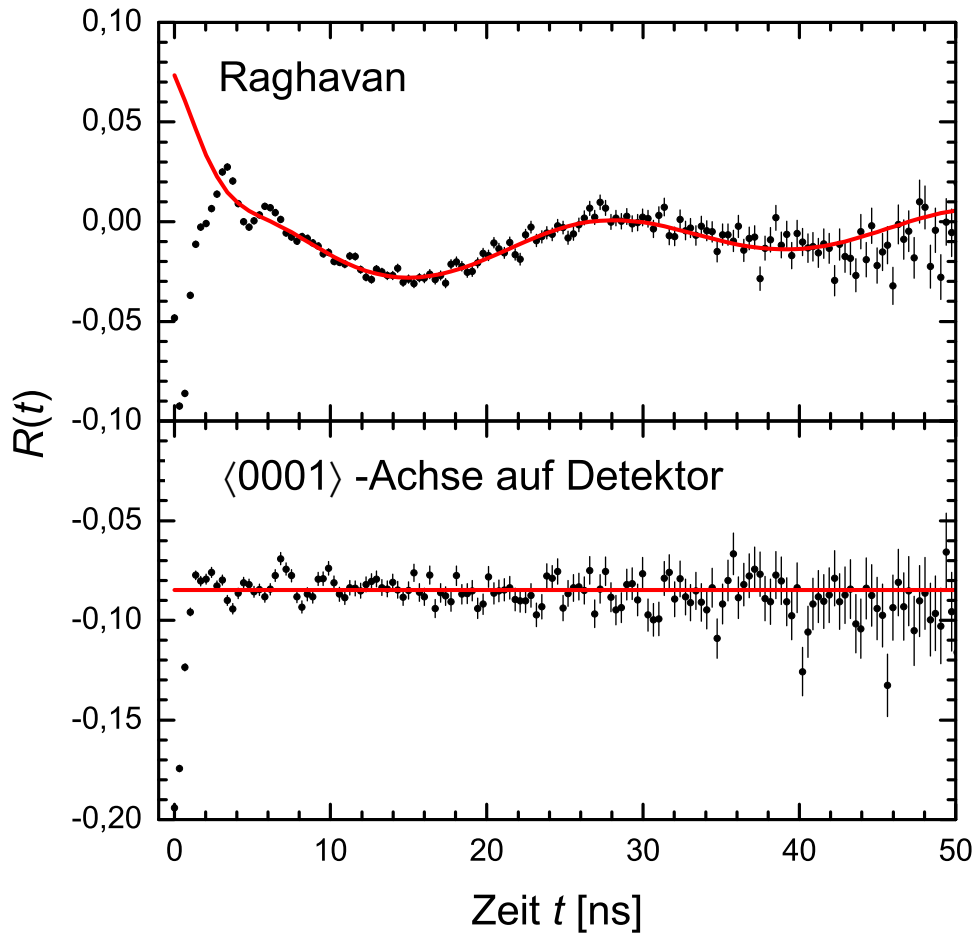


Abbildung 7.3: PAC-Spektren der Orientierungsmessung für ZnO implantiert mit dem Sondenkern ^{172}Lu . Zeigt die Probennormale auf den Start-Detektor, verschwindet die Wechselwirkungsfrequenz (unteres Spektrum). Die Hauptkomponente des elektrischen Feldgradienten ist daher parallel bzw. antiparallel zur Probennormale. Die Winkelabhängige Absorption von γ -Strahlung in der Probe führt zu einer starken Verschiebung des R-Werts.

bar und führt zu einer starken Verschiebung des gesamten R-Werts auf der y -Achse der Spektren.

Diskussion

Das Verschwinden der Quadrupolwechselwirkungsfrequenz bei Ausrichtung der Probennormale auf einen der Start-Detektoren zeigt, dass die Hauptkomponente des zugehörigen elektrischen Feldgradienten entweder parallel oder antiparallel zur Probennormale ist. Die Anpassung der theoretischen Störfunktion an die Messdaten kommt ohne die Verwendung eines Asymmetrieparameters aus. Daher befinden sich die Sondenkerne in einer Umgebung, in der die umgebenden Ladungen zylindersymmetrisch verteilt sind und die Symmetrieachse entlang der Probennormalen verläuft. Dies ist für sich ein starker Hinweis auf einen substitutionellen Einbau der Sondenkerne in das Wirtsgitter. Allerdings kann auch hier eine relative Verschiebung der Sondenkerne entlang der Symmetrieachse nicht ausgeschlossen werden. Auch ist es nicht möglich festzustellen, ob sich der Sondenkern auf einem Zn- oder O-Platz befindet. Aufgrund der Ionenradien ist die Konfiguration, in der sich die Seltene Erde auf einem Zn-Platz niederlässt, jedoch wahrscheinlicher. Wie bereits in Abschnitt 7.1.1 bemerkt, wird der Einbau von Seltenen Erden auf Zn-Plätzen von *emission channelling* Messungen bestätigt [RITA 03, WAHL 03].

7.1.3 Temperaturabhängige Messungen

Messungen

Die Abhängigkeit des an Yb in ZnO gemessenen elektrischen Feldgradienten V_{zz} von der Messtemperatur ist insbesondere im Bereich um Raumtemperatur sehr stark. Probe ZL2 zeigt von Raumtemperatur auf 473 K eine Zunahme der beobachteten Wechselwirkungsfrequenz um mehr als das Doppelte (siehe Abbildung 7.4). Darüber hinaus ist die Zunahme deutlich weniger ausgeprägt. Während ν_Q von 138(2) MHz bei 293 K auf 349(5) MHz bei 473 K zunimmt, beträgt die Wechselwirkungsfrequenz bei 673 K lediglich 389(5) MHz. Eine weitere Messung bei 873 K zeigt mit 373(17) MHz keinen weiteren Anstieg, führt jedoch zum Verschwinden der Wechselwirkung (Abbildung 7.5). Für 673 K ergibt sich für den Betrag des Feldgradienten $5,6(8) \cdot 10^{17} \text{ V cm}^{-2}$.

Der Anteil an Sondenkernen in ungestörter Gitterumgebung liegt für die Messungen bis einschließlich 673 K bei 45(3) %. Für die Messung bei 873 K halbiert sich dieser Wert in etwa auf 18(6) %. Eine abschließende Messung wieder bei 293 K zeigt, dass sich keine Sondenkerne mehr in ungestörter Gitterumgebung befinden.

Die Dämpfung der Wechselwirkungsfrequenz verhält sich ähnlich. Sie liegt für die Messungen bei bis einschließlich 673 K bei 5(2) % und steigt in der Messung bei 873 K tendenziell etwas auf 10(4) % an.

Die Probe ZL4 wird bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 423 K vermessen, um die in diesem Temperaturbereich bestehende Lücke zu schließen. Einerseits liegt der Anteil ungestörter Sondenkerne etwas niedriger als bei der Probe ZL2 (34(2) gegen 45(4) %), dafür ist die Wechselwirkungsfrequenz praktisch ungedämpft. Sie steigt von

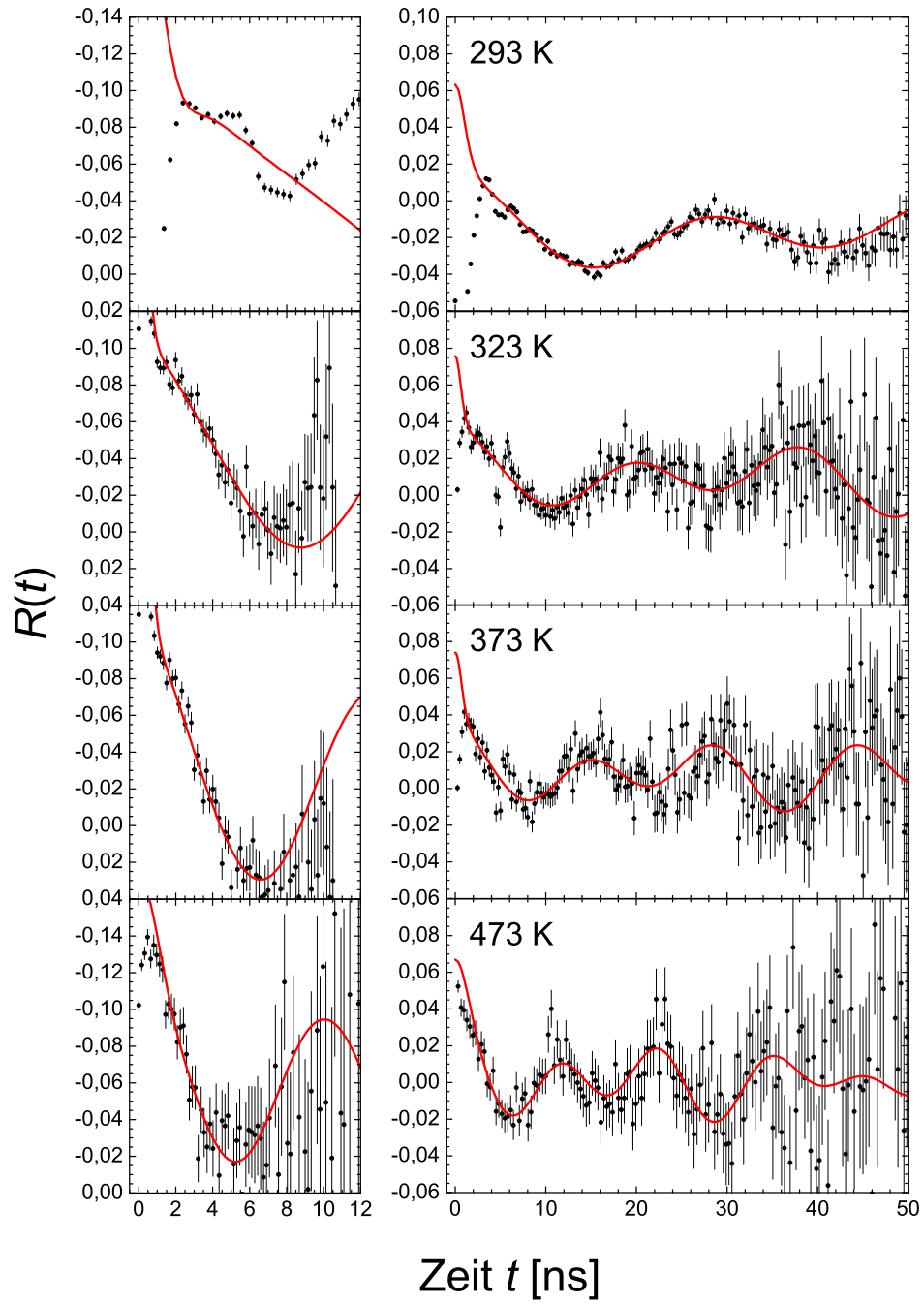


Abbildung 7.4: PAC-Spektren zur temperaturabhängigen Messung des elektrischen Feldgradienten an Yb in ZnO. Ausgehend von Raumtemperatur führt bereits eine Erhöhung der Messtemperatur um 50 K zu einer deutlichen Zunahme der Wechselwirkungsstärke. Die Spektren der Messungen bei 673 und 873 K sind in Abbildung 7.5 dargestellt. Spektren links: 1094–79 keV-Kaskade, Spektren rechts: 91–1094 keV-Kaskade.

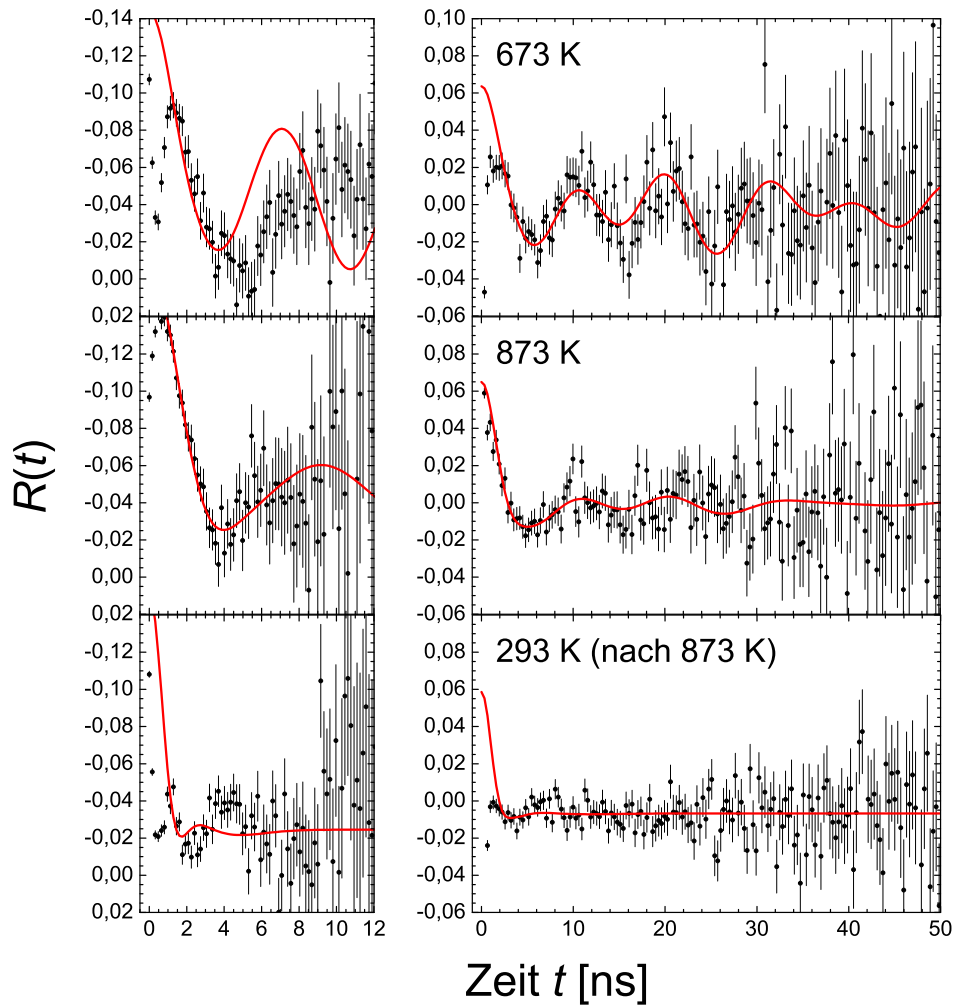


Abbildung 7.5: Von 673 nach 873 K nimmt die Quadrupolfrequenz nicht weiter zu. Außerdem nimmt der ungedämpfte Anteil während der Messung bei 873 K stark ab. Bei der anschließenden Messung bei Raumtemperatur (unten) ist dieser vollständig verschwunden. Die Spektren von Messungen zwischen Raumtemperatur und 473 K befinden sich in Abbildung 7.4. Die Spektren links wurden mit der 1094–79 keV-Kaskade aufgezeichnet.

141(5) MHz bei Raumtemperatur auf 206(2) MHz bei 323 K, 276(2) MHz bei 373 K und erreicht bei 423 K schließlich 317(1) MHz (siehe Abbildung 7.6).

Die Anpassung der über den Zwischenzustand mit der langen Lebensdauer gewonnenen Ergebnisse an die aus dem mit der kurzen erfolgt wie bereits erwähnt. Auch hier liegt eine gute Übereinstimmung mit den Daten vor.

Diskussion

Mit Ausnahme der Raumtemperaturmessung und der Messung bei 873 K zeigt der ungestörte Anteil keine messbare Temperaturabhängigkeit. Die Abweichung von $f_u = 65\%$ für die Messung bei Raumtemperatur ist durch den Messaufbau bedingt. Diese Messung wurde als einzige der Serie nicht im PAC-Ofen aufgezeichnet.

Der Verlust des ungestörten Anteils während der Messung bei 873 K wird auch mit dem Sondenkern ^{181}Hf beobachtet. Eine ausführliche Diskussion dieses Vorgangs befindet sich aus diesem Grund in Abschnitt 7.4.

Eine ähnlich starke Temperaturabhängigkeit der Quadrupolfrequenz $\nu_{Q,u}$ wird auch für das Isotop ^{172}Lu in GaN beobachtet (Abschnitt 6.1.3). Für ZnO verschiebt sich jedoch der Anstieg um etwa 200 K zu höheren Temperaturen. Außerdem liegt das Maximum der Quadrupolfrequenz für ZnO um rund 30 % höher als für GaN. Die Diskussion der Temperaturabhängigkeit der Quadrupolfrequenz befindet sich ebenfalls in Abschnitt 7.4.

Die Konsistenz der Resultate aus den Messungen mit der kurzen und der langen Lebensdauer ermöglicht es, auch für Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur den Einfluss von *after-effects* auszuschließen.

7.2 Messungen mit der Sonde ^{181}Hf

In der Literatur finden sich einige wenige Publikationen zu PAC-Messungen an einkristallinem ZnO, die mit dem Sondenkern ^{111}In durchgeführt wurden [MEYE 87]. Das Element Indium ist ein Übergangsmetall und ist daher für einen direkten Vergleich von chemischen und physikalischen Eigenschaften mit Seltenen Erden nicht geeignet. Die Sonde ^{181}Hf ist ähnlich wie ^{111}In hervorragend für PAC-Experimente geeignet. Sie gehört zwar ebenfalls zur Gruppe der Übergangsmetalle, befindet sich aber im Periodensystem der Elemente in unmittelbarer Nachbarschaft zu der Seltenen Erde Lutetium.

Das Isotop ^{181}Hf wird durch Neutronenaktivierung am Forschungsreaktor in Geesthacht (siehe Abschnitt 5.3.1) gewonnen und anschließend am Bonner Isotopenseparator (Abschnitt 5.3.3) in die Proben implantiert. Die Implantation findet bei einer Energie von 160 keV und bei senkrecht auf die Probe einfallendem Ionenstrahl statt. Die Implantationsdosis beträgt für alle Proben in etwa $3 \cdot 10^{13} \text{ at cm}^{-2}$.

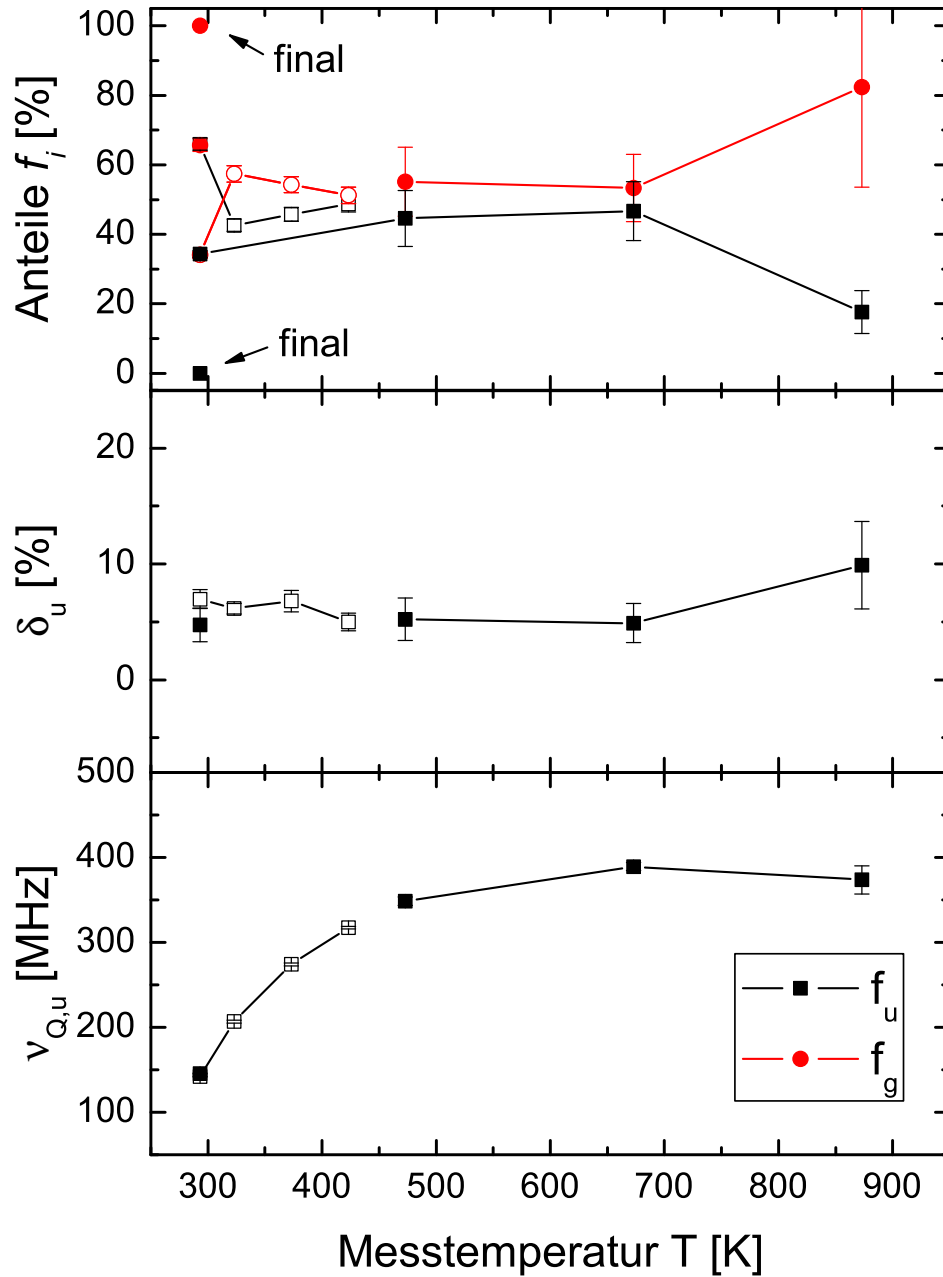


Abbildung 7.6: Zusammenfassung der Messergebnisse der Proben ZL2 (geschlossene Symbole) und ZL4 (offene Symbole) für Lu bzw. Yb in ZnO. Auch bei unterschiedlichen Messtemperaturen stimmen die beobachteten Wechselwirkungsfrequenzen der beiden Proben sehr gut überein. Die Dämpfung des ungestörten Anteils f_u ist weitgehend temperaturunabhängig und nimmt lediglich während der Messung bei 873 K leicht zu. Nach der Messung bei 873 K ist der ungestörte Anteil vollständig verschwunden (final).

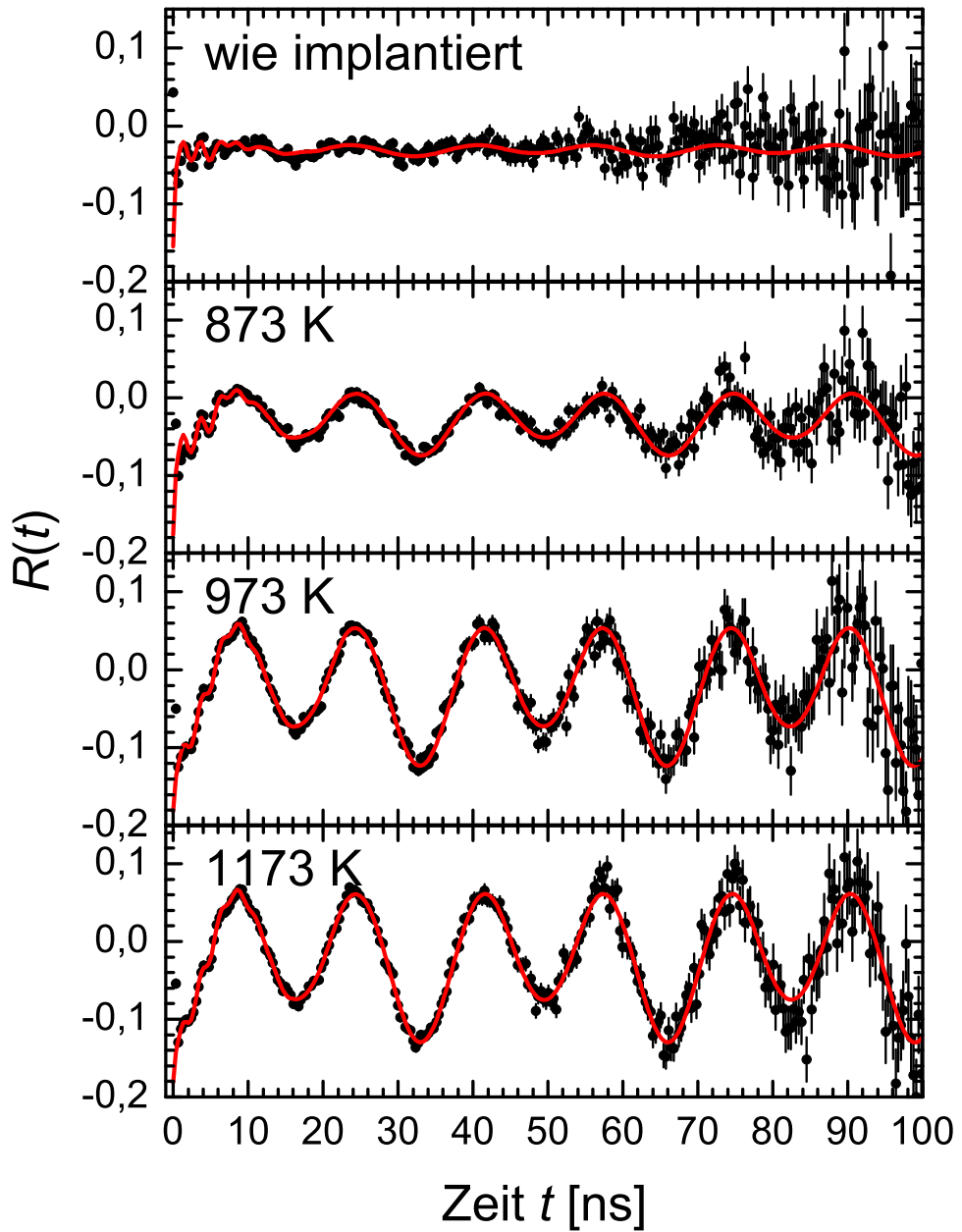


Abbildung 7.7: PAC-Spektren des Ausheilprogramms für ^{181}Hf in ZnO. Mit zunehmender Ausheiltemperatur wird ein deutlicher Anstieg der Amplitude der ungestörten Wechselwirkungsfrequenz beobachtet. Die schnelle Oszillation zu Beginn der Spektren wird von einem Defekt verursacht.

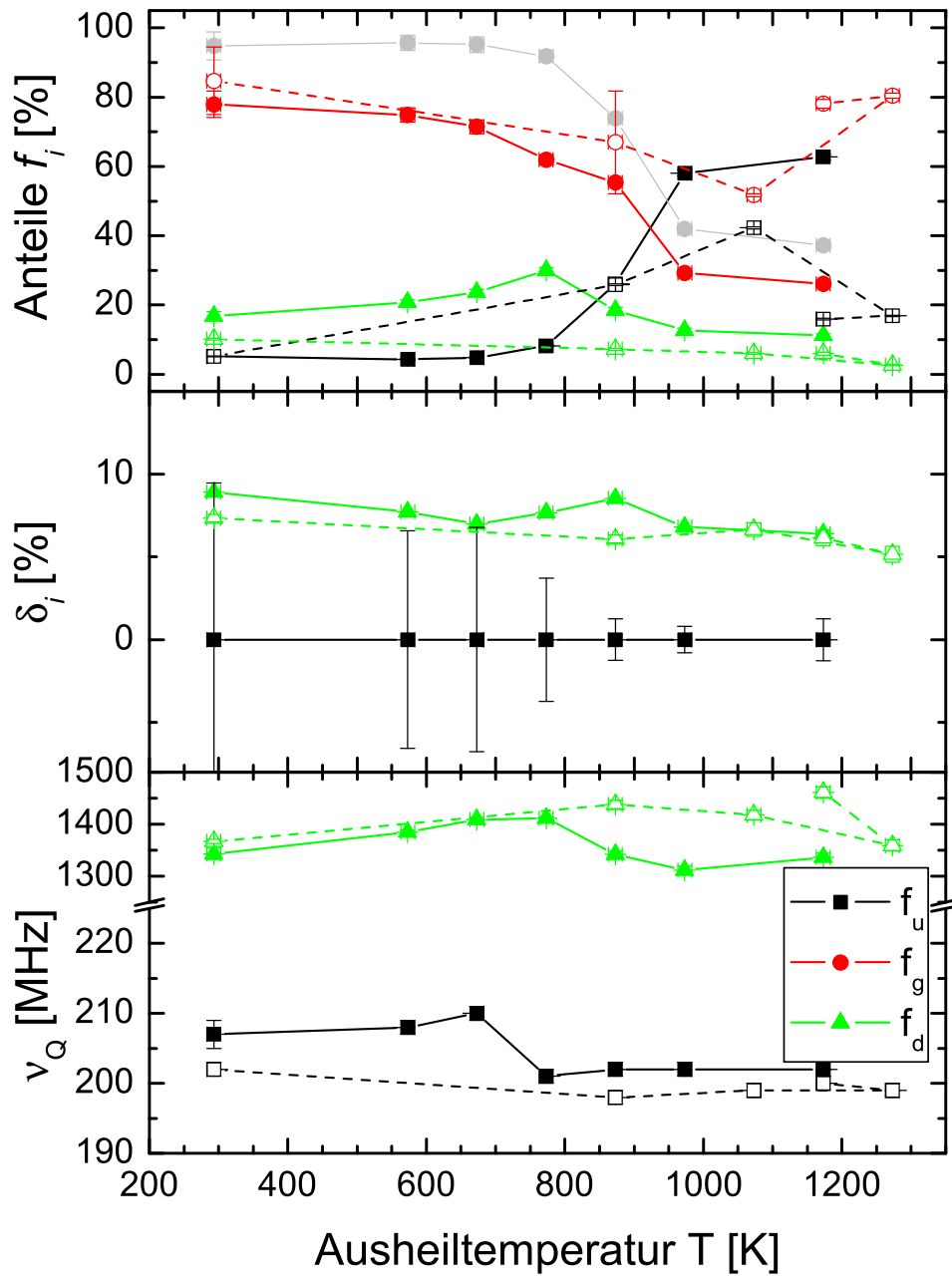


Abbildung 7.8: Zusammenfassung der Ergebnisse des Ausheilprogramms für ^{181}Hf in ZnO. Die offenen und geschlossenen Symbole beziehen sich auf Messungen an zwei verschiedenen Proben. In grau dargestellt ist die Summe des gestörten und des Defektanteils.

7.2.1 Ausheilprogramm

Messungen

Nach der Implantation der ZnO-Proben mit ^{181}Hf -Sondenkernen befindet sich ein Teil dieser bereits in einer ungestörten Gitterumgebung. Dieses Verhalten wird auch für ^{172}Lu -Atome beobachtet. Die zugehörige Quadrupolwechselwirkungsfrequenz besitzt zwar nur eine geringe Amplitude, ist aber klar ausgeprägt und praktisch ungedämpft.

Vor dem ersten Ausheilschritt befinden sich bereits etwa 5(1) % der Sondenkerne auf einheitlichen Gitterplätzen. Durch die Ausheilschritte bei 573 und 673 K für jeweils 120 s ändert sich dieser Anteil praktisch nicht. Erst durch das Ausheilen bei 773 K ist ein leichter Anstieg auf 9(1) % zu beobachten. Nach der Behandlung bei 873 K steigt der Anteil auf 30(1) % und nach 973 K auf 65(1) %. Nach der Behandlung bei 1173 K erreicht der ungestörte Anteil schließlich ein Maximum von 69(1) %.

Durch die große Anisotropie der Zerfallskaskade des ^{181}Hf ist es möglich, einen Defekt in Verbindung mit dem Sondenkern in ZnO zu beobachten. Die schnelle Quadrupolwechselwirkungsfrequenz von etwa 1350 bis 1400 MHz entspricht einem starken und axialsymmetrischen elektrischen Feldgradienten. Die Dämpfung ist mit ca. 7 % relativ gering. Der Defektanteil nimmt bei niedrigen Ausheiltemperaturen von 16(1) % zunächst auf bis zu 30(1) % zu. Ab einer Ausheiltemperatur von 873 K nimmt er wieder deutlich bis auf 11(1) % bei 1173 K ab. Die Abnahme ist korreliert mit der Zunahme des ungestörten Anteils (siehe Abbildung 7.8).

Mit einer weiteren Probe wurden Messungen durchgeführt, nachdem diese bei höheren Temperaturen ausgeheilt worden war. Allerdings erreicht diese Probe nach dem Ausheilen bei 1073 K lediglich einen maximalen Anteil Sondenkerne in ungestörter Gitterumgebung von 43(1) %. Durch das Ausheilen bei 1273 K nimmt dieser Anteil stark ab auf etwa 17(1) %. Ein anschließendes Ausheilen bei einer niedrigeren Temperatur von 1173 K führt nicht zur Erhöhung des Anteils.

Insgesamt liegt der Anteil Sondenkerne mit angelagertem Defekt bei dieser Probe etwas niedriger. Nach der Implantation haben 10(1) % der Sondenkerne einen angelagerten Defekt. Der Anteil nimmt auch in diesem Fall im Verlauf des Ausheilprogramms kontinuierlich ab und erreicht ein Minimum von 3(1) % nach dem Ausheilschritt bei 1273 K. Im Gegensatz zum Anteil Sondenkerne in ungestörter Gitterumgebung findet auch bei dieser hohen Ausheiltemperatur noch eine Verbesserung statt. Das anschließende Ausheilen bei 1173 K führt wieder zu einem leichten Anstieg des Defektanteils auf rund 6(1) %, wie er bereits nach dem Ausheilen bei 1073 K beobachtet wurde.

Die Dämpfung der Wechselwirkungsfrequenz des ungestörten Anteils ist für beide Proben durchgehend sehr gering. Der periodische Anteil kann mit einer vollständig ungedämpften theoretischen Funktion beschrieben werden.

Die Wechselwirkungsfrequenz $\nu_{Q,u}$ selbst ist auch aufgrund der geringen Dämpfung sehr scharf. Bei beiden Proben fällt auf, dass die Frequenz durch das Ausheilen bei Temperaturen um und höher als 773 K geringfügig abnimmt. Für die eine Probe beträgt sie darunter im gewichteten Mittel 208(1) MHz und oberhalb davon 202(1) MHz. Für die zweite Probe ist die Differenz mit 202(1) bzw. 199(1) MHz etwas geringer. Der entsprechende Feldgradient beträgt $3,52(8) \cdot 10^{17} \text{ V cm}^{-2}$.

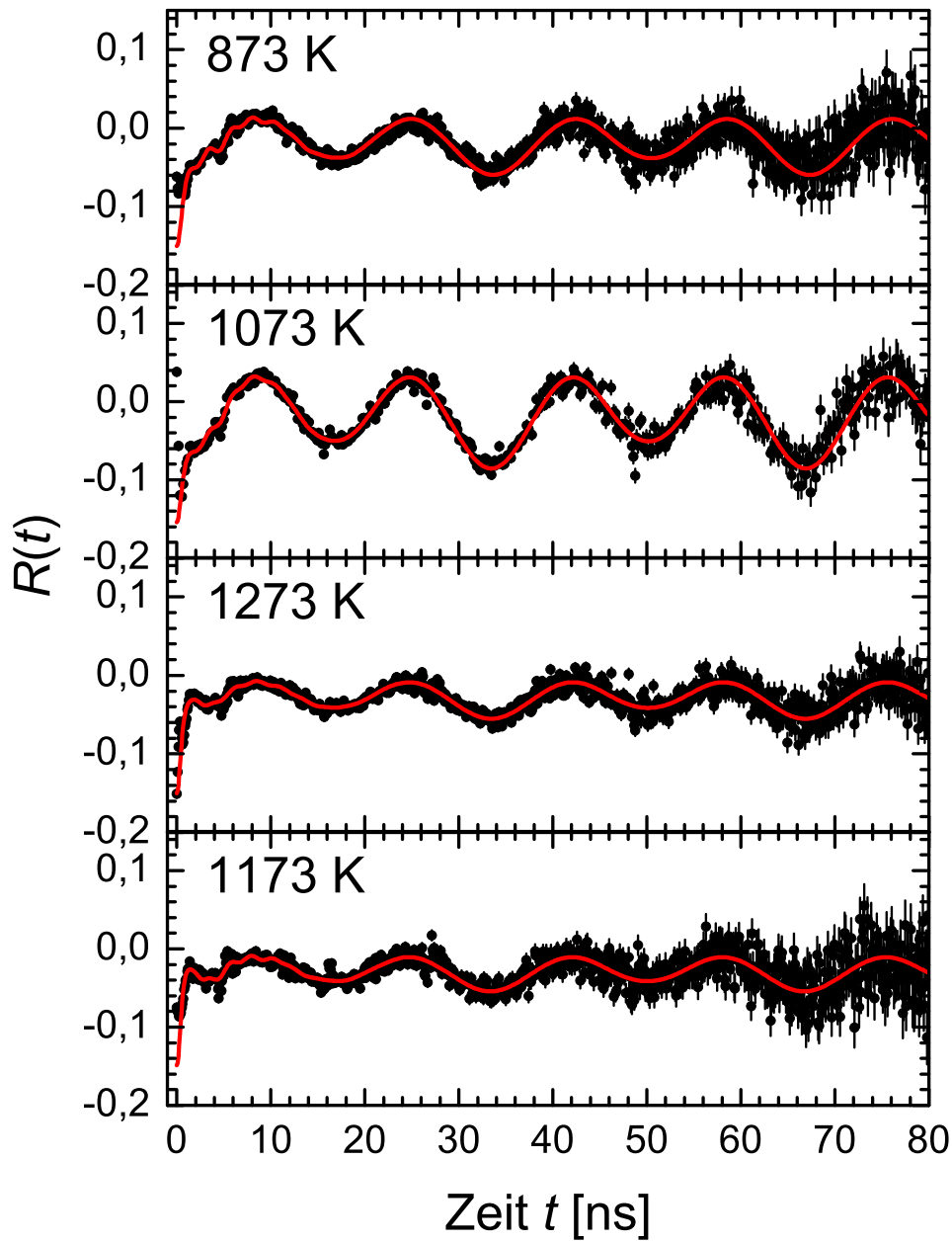


Abbildung 7.9: PAC-Spektren für ein Ausheilprogramm für ^{181}Hf in ZnO. Nach dem Ausheilen bei 1273 K nimmt der Anteil Sondenkerne in ungestörter Gitterumgebung stark ab. Ein anschließendes Ausheilen bei 1173 K zeigt keine Veränderungen.

Der Asymmetrieparameter des ungestörten Anteils η_u zeigt eine eindeutige zylindersymmetrische Anordnung der elektrischen Ladungen um den Sondenkern herum. Die Orientierung der Hauptkomponente des elektrischen Feldgradienten liegt entlang der $\langle 0001 \rangle$ -Kristallachse.

Diskussion

Bereits nach der Implantation werden einige Hafniumatome auf einheitlichen Plätzen im Wirtsgitter eingebaut. Die verschwindende Dämpfung zeigt, dass diese Plätze sogar sehr einheitlich sind und deren Umgebung frei von Defekten ist. Dies gilt nicht nur für ausgeheilte Proben, sondern ebenfalls für die Sondenkerne auf einheitlichen Plätzen in Proben direkt nach der Implantation.

Der elektrische Feldgradient, den Sonden in ungestörter Gitterumgebung erfahren, ist axialsymmetrisch. Daher ist ein substitutioneller oder quasi-substitutioneller Einbau des Hf auf einem Gitterplatz am wahrscheinlichsten. Dafür spricht auch seine Orientierung entlang der $\langle 0001 \rangle$ -Achse der Probe, die ebenfalls die Symmetrieachse der Gitterstruktur widerspiegelt. Aufgrund der Größe des Hafniumatoms ist die Belegung eines Zn-Platzes wahrscheinlicher als die eines O-Platzes.

Die geringfügige Veränderung der Wechselwirkungsfrequenz kann durch eine kleine Verschiebung entlang der Symmetrieachse erklärt werden. Hafnium besitzt nicht den selben Atom- bzw. Ionenradius wie Zink. Da der Radius von Hafnium größer ist, führt der Einbau zu einer lokalen Stauchung des umliegenden Gitters. Dadurch kommt es vor, dass Fremdatome nicht exakt substitutionell eingebaut werden, sondern leicht verschoben. Berechnungen mit dem Punktladungsmodell zeigen, dass der elektrische Feldgradient auch auf sehr kleine Verschiebungen relativ stark reagiert. In Abbildung 7.18 wird ein solches Modell für die Temperaturabhängigkeit des Feldgradienten in ZnO vorgestellt. Auch können so verschiedene, metastabile Zustände entstehen, zwischen denen das System reversibel oder irreversibel übergehen kann.

7.2.2 Temperaturabhängige Messungen

Messungen

Mit der Probe ZH3 werden temperaturabhängige Messungen im Temperaturbereich zwischen 25 und 1073 K durchgeführt. Zuvor wird die Probe für 120 s bei 1073 K unter Stickstoffatmosphäre ausgeheilt. Die implantierte Seite der Probe wird dabei mit einem *proximity-cap* aus ZnO geschützt. Die Probe zeigt bereits vor dem Ausheilschritt einen geringen Anteil mit einer ungedämpften Wechselwirkungsfrequenz. Der zugehörige elektrische Feldgradient ist axialsymmetrisch und entlang der $\langle 0001 \rangle$ -Achse des Wirtsgitters orientiert.

Nach dem Ausheilen nimmt der ungedämpfte Anteil f_u von 4(1) % auf 51(1) % zu. Dieser Anteil ändert sich während der anschließenden temperaturabhängigen Messung nicht wesentlich und liegt zwischen 52 und 62 %. Die Dämpfung dieses Anteils ist in allen Spektren im Rahmen des Fehlers mit $\delta_u = 0$ % vereinbar. Während Anteil und

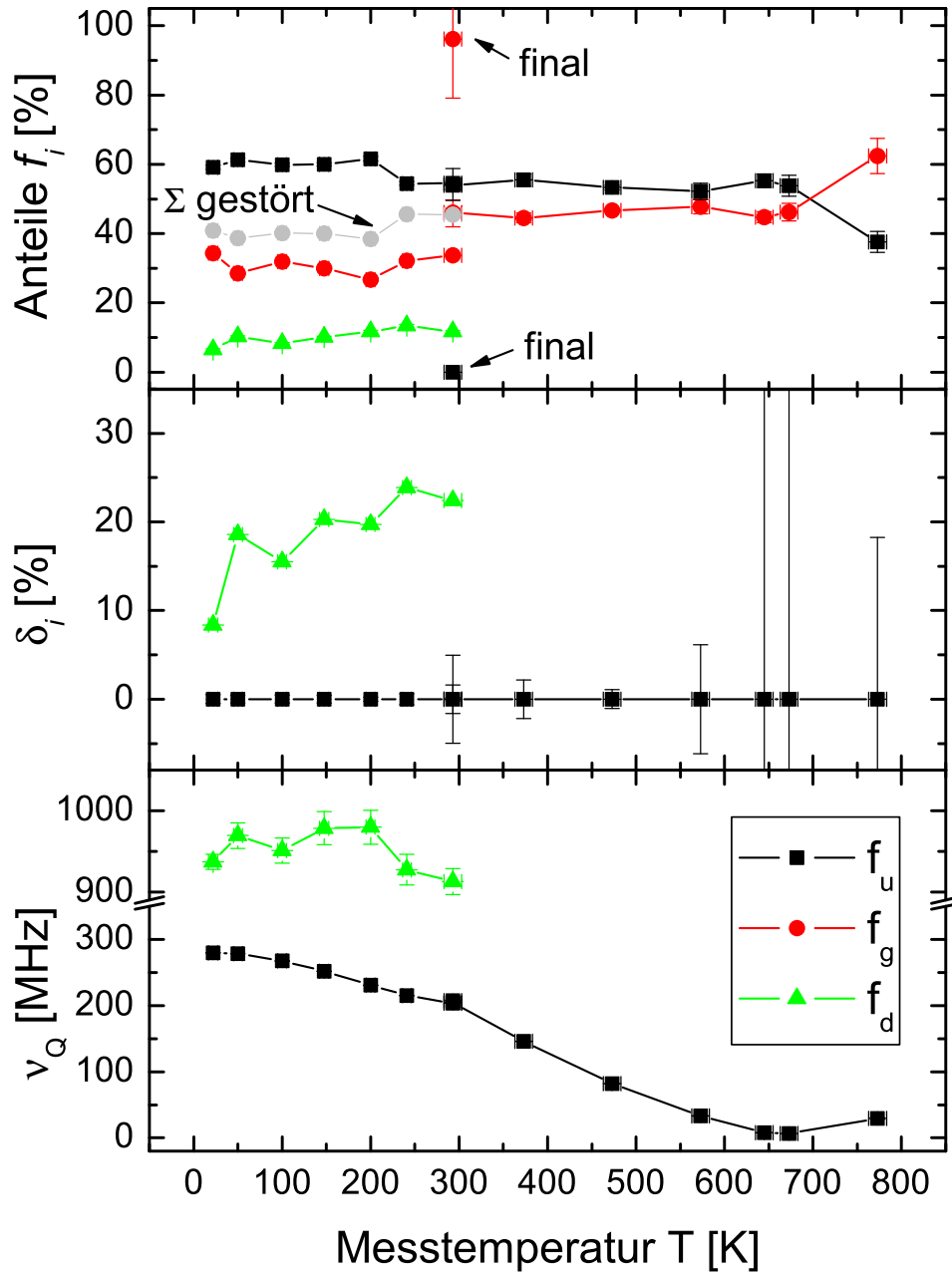
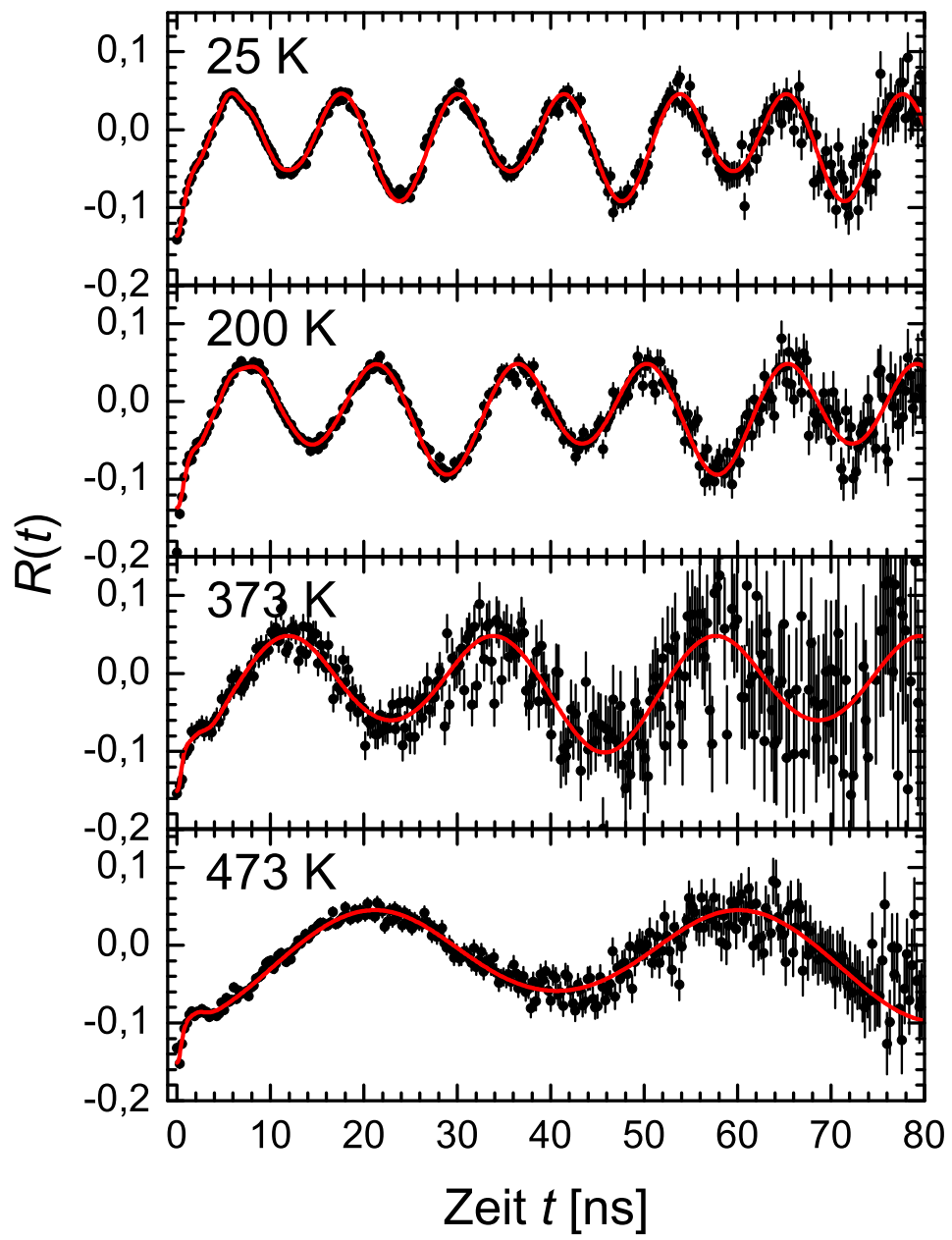


Abbildung 7.10: Temperaturabhängigkeit der Quadrupolfrequenz ν_Q , ihrer Dämpfung δ und der Anteile f_i für ^{181}Hf in ZnO. Für die Messung bei 773 K liegt der ungestörte Anteil deutlich niedriger. Die anschließende Messung bei Raumtemperatur (final) zeigt, dass sich nach der Messung bei 773 K keine Sondenkerne mehr in einer ungestörten Gitterumgebung befinden. Ein solches Verhalten wird auch mit dem Sondernuklid ^{172}Lu bei Messtemperaturen zwischen 673 und 873 K beobachtet. Die Quadrupolfrequenz des ungestörten Anteils zeigt eine sehr starke Temperaturabhängigkeit. Sie verschwindet fast vollständig bei den Messungen bei 645 und 673 K.



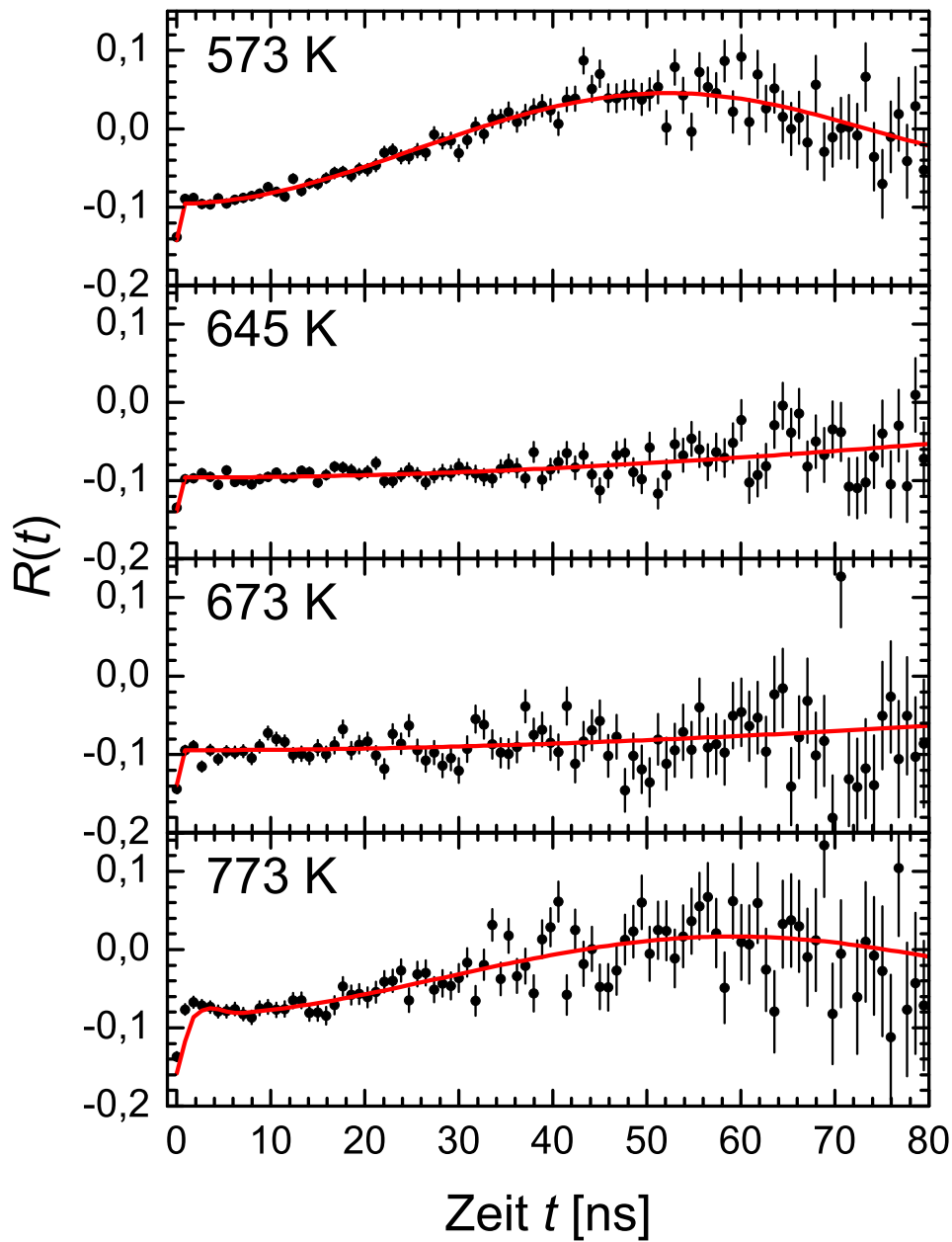


Abbildung 7.11: PAC-Spektren für ^{181}Hf in ZnO . Die Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungsfrequenz ist bei tiefen Temperaturen zunächst nur schwach ausgeprägt. Um Raumtemperatur kann eine deutliche Abnahme der Quadrupolkopplungskonstante beobachtet werden. Schließlich nimmt diese ab etwa 673 K wieder zu.

Dämpfung keine Abhängigkeit von der Messtemperatur zeigen, ändert sich die Quadrupolfrequenz $\nu_{Q,u}$ deutlich. Bei tiefen Temperaturen beginnt eine allmähliche Abnahme, die sich mit zunehmender Temperatur beschleunigt. Bei etwa 700 K verschwindet die Wechselwirkungsfrequenz fast vollständig. Der Verlauf der Quadrupolfrequenz ist in Abbildung 7.10 dargestellt. Bei 22 K beträgt sie 280(1) MHz ($4,9(1) \cdot 10^{17} \text{ V cm}^{-2}$), bei Raumtemperatur um 205 MHz ($3,6 \cdot 10^{17} \text{ V cm}^{-2}$). Bei 645 und 673 K verschwindet der elektrische Feldgradient mit 8(1) bzw. 6(1) MHz fast vollständig. Anschließend wird bei 773 K wieder ein Anstieg der Frequenz auf 29(1) MHz beobachtet ($0,51(2) \cdot 10^{17} \text{ V cm}^{-2}$). Die R-Wert-Spektren hierzu befinden sich in Abbildung 7.11.

Der Anteil der ungedämpften Frequenz nimmt bei dem letzten Messschritt bei 773 K deutlich ab. Er beträgt nur noch 38(3) %. Mit der Abnahme der Wechselwirkungsfrequenz nimmt die Unsicherheit in der Dämpfung δ_u , die die Breite der Frequenzverteilung um $\nu_{Q,u}$ beschreibt, stark zu. In einer anschließenden Messung bei Raumtemperatur ist der ungedämpfte Anteil nicht mehr auszumachen.

Dafür wird ein kleiner, einkristalliner Anteil von 4(1) % mit einer deutlich schnelleren Quadrupolfrequenz von 617(4) MHz beobachtet, der ebenfalls ungedämpft ist, dafür aber mit $\eta = 0,21(5)$ nicht mehr axialsymmetrisch ist. Die Ausrichtung des zugehörigen elektrischen Feldgradienten liegt auch in diesem Fall parallel zur Probenormale.

Bei den Messungen bei tiefen Temperaturen kann neben dem gestörten Anteil ein Defektanteil beobachtet werden. Bei 22 K zeigen die zugehörigen Sondenkerne eine schnelle Quadrupolfrequenz von ca. 950 MHz, die mit 8 % nur schwach gedämpft ist. Die Dämpfung steigt mit zunehmender Temperatur auf über 20 % an. Der Defektanteil geht schließlich bei Raumtemperatur in den gestörten Anteil über. Eine Unterscheidung vom gestörten Anteil ist dann für höhere Temperaturen nicht mehr möglich.

Diskussion

Die deutliche Abnahme des ungestörten Anteils während der Messung bei 773 K ist ein Hinweis auf eine Transformation in der Probe, die mindestens die Bereiche um die Sondenkerne umfasst. Die anschließende Messung bei Raumtemperatur zeigt, dass während der Messzeit von etwas über 78 h ein kompletter Verlust des ungestörten Anteils eintritt. Ein Entweichen von Sondenkernen aus der Probe wird hingegen nicht beobachtet. Im Anschluss an die Messung ist die Probe gleichmäßig leicht eingetrübt. Dieses Verhalten wird auch nach der Messung mit ^{172}Lu bei 873 K beobachtet (siehe Abschnitt 7.1.3). Die Trübung ist hier jedoch deutlich weniger stark ausgeprägt.

Die schnelle Quadrupolfrequenz mit etwa 617(5) MHz und einem Asymmetrieparameter η von 0,21(5) ist möglicherweise auf die Bildung von HfO_2 zurückzuführen. In der Literatur finden sich verschiedene Werte zwischen 707 und 801 MHz für die Quadrupolfrequenz, sowie zwischen 0,28 und 0,37 für den Asymmetrieparameter (siehe Tabelle 3 in [LUTH 98]). Das Element Hafnium besitzt eine besonders hohe Affinität zu Sauerstoff. Es ist denkbar, dass mit zunehmender Temperatur eine Rekonfiguration des Kristalls rund um die implantierten Atome stattfindet. Wenn der rekonfigurierte Bereich vergleichsweise klein bleibt, sind Abweichungen von Literaturwerten durch die Verzerrung des neuen Kristallgitters im Wirtsgitter zu erwarten. Weiterführende Untersuchun-

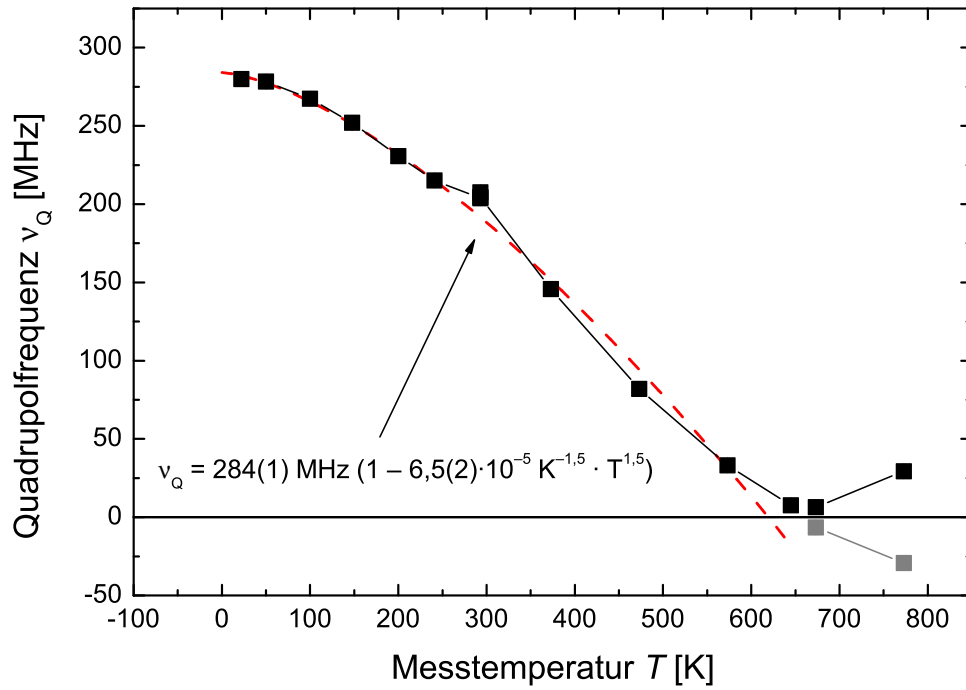


Abbildung 7.12: Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinfelder gemessen mit dem Isotop ^{181}Hf in ZnO: Die Quadrupolfrequenz des ungedämpften Anteils zeigt eine ausgesprochen starke Temperaturabhängigkeit, die sich im Bereich unter 400 K gut durch eine $T^{\frac{3}{2}}$ -Abhängigkeit beschreiben lässt. Oberhalb dieser Temperatur weicht der Verlauf zunehmend ab. Die grauen Datenpunkte sind zur Verdeutlichung des Kurvenverlaufs an der Nulllinie gespiegelt.

gen mittels *Röntgen*beugung werden in Abschnitt 7.3 vorgestellt und in Abschnitt 7.4 ausführlich diskutiert.

Der Defektanteil f_d zeichnet sich durch eine geringe Dämpfung und eine schnelle Quadrupolfrequenz aus. Die Zunahme der Dämpfung mit ansteigender Temperatur führt dazu, dass sich seine Störfunktion der des gestörten Anteils f_u annähert, bis diese nicht mehr voneinander zu unterscheiden sind. Bei Raumtemperatur und höher können die Daten auch ohne diesen Anteil beschrieben werden. Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, dass unterhalb Raumtemperatur die Summe dieser Anteile konsistent mit dem gestörten Anteil oberhalb Raumtemperatur ist.

Die Quadrupolfrequenz des ungestörten Anteils $\nu_{Q,u}$ hängt außerordentlich stark von der Messtemperatur ab. Die Änderung kann nicht alleine durch die thermische Gitterexpansion erklärt werden, da diese auch über einen so großen Temperaturbereich lediglich wenige Prozent beträgt. Für Effekte dieser Größenordnung ist typischerweise ein Wechselspiel zwischen Sondenatom und Wirtsgitter verantwortlich. Dabei modifiziert das Sondenatom leicht seine Position im sich ausdehnenden Gitter. Es ist bekannt, dass bei Kristallen mit einer hexagonalen Grundstruktur bereits geringfügige Verschiebungen entlang der $\langle 0001 \rangle$ -Achse starke Veränderungen im beobachteten Feldgradienten und sogar seinen Vorzeichenwechsel hervorrufen können [DIET 98].

Aufgrund des in Abbildung 7.12 dargestellten Kurvenverlaufs kann das Minimum zwischen 645 und 673 K als Nulldurchgang des zugehörigen elektrischen Feldgradienten interpretiert werden.^{a)} Dafür spricht, dass der Feldgradient bei noch höheren Messtemperaturen wieder zunimmt und dass sich durch das Spiegeln der Datenpunkte an der Nulllinie ein stetiger Kurvenverlauf ergibt.

7.3 Ergänzende XRD-Messungen

Die langen Messzeiten von einigen Tagen, teilweise aber auch einer Woche und mehr, führen bei ZnO in Verbindung mit Messtemperaturen von 773 K und höher zum Verlust des PAC-Signals. Gleichzeitig ist eine mehr oder weniger stark fortgeschrittene Trübung der vorher leicht gelblichen, aber durchsichtigen Proben zu beobachten. Die Proben behalten dabei den leichten Gelbstich bei, erscheinen jedoch uniform milchig und undurchsichtig. Die polierte Oberfläche bleibt glänzend. Dieses Verhalten ist für eine Oxidverbindung ungewöhnlich. Normalerweise sind diese bis zu sehr hohen Temperaturen chemisch stabil.

Die Veränderungen sind am deutlichsten an der mit Lutetium implantierten ZnO-Probe ZL2 zu beobachten, die für etwa 78 Stunden bei 873 K gemessen wurde. Zusammen mit der mit Hafnium implantierten Probe (ZH3) werden *Röntgen*beugungsmessungen (XRD) durchgeführt.^{b)} Die Methode ist in Anhang A kurz beschrieben. Die mit Hafnium implantierte Probe wurde knapp 43 Stunden lang bei 773 K gemessen.

^{a)}Es ist mit der γ - γ -PAC-Methode grundsätzlich nicht möglich, das Vorzeichen eines Feldgradienten zu bestimmen.

^{b)}Gemessen auf einem D5000-Diffraktometer der Firma Siemens (heute: Bruker AXS), 2 θ -Winkelbereich 4 bis 120° in 0,020° Schritten und 1 s pro Schritt, gemessen bei rund 298 K. Die verwendete K_α -Linie des Kupfers besitzt eine Wellenlänge von 0,154056 nm.

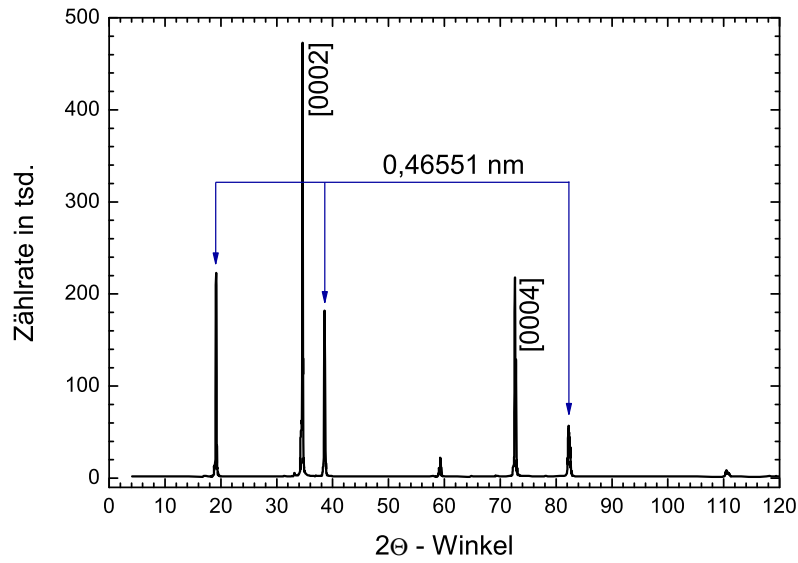


Abbildung 7.13: XRD-Scan einer mit ^{172}Lu implantierten zerstörten ZnO-Probe (ZL2), gemessen mit einem *D5000*-Diffraktometer der Firma *Siemens*. Die K_α -Linie der Kupferanode besitzt eine Wellenlänge von $\lambda = 0,154056 \text{ nm}$.

Winkel 2θ	Relative Intensität	Zugeordneter Reflex	Lagenabstand [nm]
19,2°	0,47	zb-ZnO [100]?	0,4655
34,7°	1,00	w-ZnO [0002]	0,5176
38,6°	0,38	zb-ZnO [200]?	0,4655
59,2°	0,04	—	
72,7°	0,46	w-ZnO [0004]	0,5176
82,3°	0,12	zb-ZnO [400]?	0,4655
110,5°	0,02	—	

Tabelle 7.2: Beobachtete *Bragg*-Reflexe eines θ - 2θ -Scans an der mit Lutetium implantierten ZnO-Probe ZL2. Gemessen mit der K_α -Linie des Kupfers ($\lambda = 0,154056 \text{ nm}$).

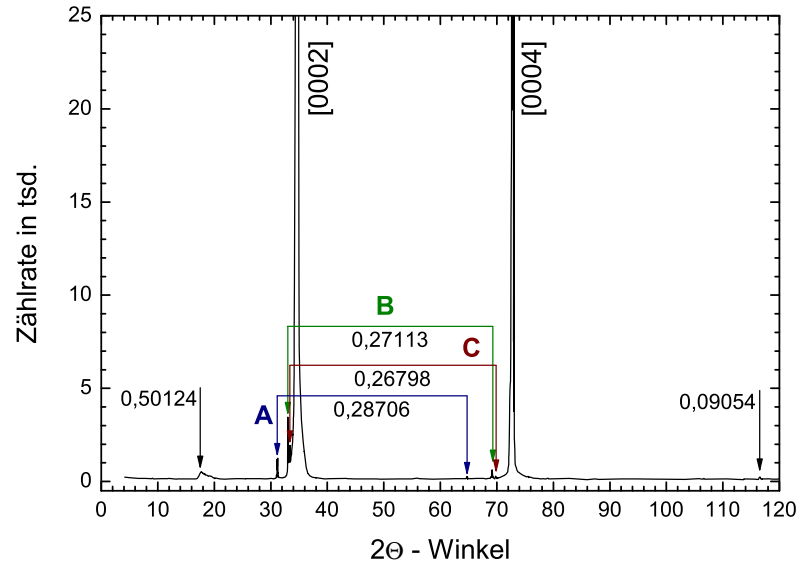


Abbildung 7.14: XRD-Scan einer mit ^{181}Hf implantierten zerstörten ZnO-Probe (ZL2), gemessen mit einem D5000-Diffraktometer der Firma Siemens. Die K_α -Linie der Kupferanode besitzt eine Wellenlänge von $\lambda = 0,154056 \text{ nm}$.

Die Röntgenbeugungsmessungen zeigen, dass auch nach der Behandlung noch große Teile der Proben einkristallin bleiben und in der Wurtzitstruktur vorliegen. Das Ergebnis des θ - 2θ -Scans von Probe ZL2 ist in Abbildung 7.13 dargestellt. Insbesondere die typischen [0002]-Reflexe und der zugehörige Abstand der Gitternetzebenen von 0,52 nm entlang der c -Achse zeigen dies. Auch der Bragg-Reflex höherer Ordnung [0004] ist deutlich sichtbar. Das Fehlen der Reflexe $[000\ell]$ für ungerade ℓ ist typisch für diese Kristallstruktur.

Zusätzlich ist eine weitere Serie von Reflexen sichtbar, die einem Atomlagenabstand von 0,46551 nm zugeordnet ist. Die Intensität dieser Linien ist jedoch geringer als die der Linien des ZnO in der Wurtzitphase. Daneben tauchen noch zwei kleinere Maxima bei knapp 60° sowie etwas über 110° auf, die wahrscheinlich mit den stärkeren Linien korreliert sind. Ihre Intensität ist aber sehr gering. Die Liste der beobachteten Beugungsmaxima mit ihren relativen Intensitäten fasst Tabelle 7.2 zusammen.

Der θ - 2θ -Scan an der mit ^{181}Hf implantierten ZnO-Probe zeigt, dass der überwiegende Teil der Probe ebenfalls unverändert in Wurtzitform vorliegt. Hinzu kommen etwa sechs sehr schwache Intensitätsmaxima, die sich, wie in Abbildung 7.14 dargestellt, zu drei Gruppen zusammenfassen lassen. Die Reflexe sind in Tabelle 7.3 zusammengefasst.

Winkel 2θ	Relative Intensität	Zugeordneter Reflex	Lagenabstand [nm]
17,6°	0,16	–	
31,2°	0,36	A	0,287
33,0°	1,00	B	0,271
33,4°	0,58	C	0,268
34,7°	($+\infty$)	w-ZnO [0002]	0,518
64,7°	0,09	A	0,287
69,2°	0,18	B	0,271
69,8°	0,08	C	0,268
72,9°	($+\infty$)	w-ZnO [0004]	0,518
116,6°	0,08	–	

Tabelle 7.3: Beobachtete *Bragg*-Reflexe eines θ - 2θ -Scans an der mit Hafnium implantierten ZnO-Probe ZH3. Gemessen mit der K_α -Linie des Kupfers ($\lambda = 0,154056$ nm).

Diskussion

Die Reflexe [0002] und [0004] können für beide Proben eindeutig der B4-Phase des Zinkoxids zugeordnet werden. Deren Orientierung liegt, übereinstimmend mit Herstellerangaben, entlang der Probennormale (Tabelle 7.1). Der gemessene Abstand der Atomlagen von 0,518 nm stimmt sehr gut mit dem Literaturwert von etwa 0,521 nm überein (Tabelle 2.1), [OEZG 05]. Die Zuordnung der verbleibenden Reflexe ist hingegen nicht trivial.

Das unbekannte Muster im Spektrum der mit Lutetium implantierten Probe wird vermutlich von einer kubischen Struktur verursacht [BARB 06]. Kubische Gitterstrukturen werden häufig auf eine besondere Art in hexagonale bzw. Wurtzit-Wirtsgitter eingebaut. Dabei richtet sich deren $\langle 111 \rangle$ -Achse entlang der $\langle 0001 \rangle$ -Achse des Wirtsgitters aus. Aus einem Lagenabstand von 0,466 nm in $\langle 111 \rangle$ -Richtung ergibt sich eine Gitterkonstante von etwa 0,81 nm. Es ist keine einfache Verbindung aus den vorliegenden Elementen bekannt, die diese Bedingung erfüllen kann.

Unter der Annahme, dass die sich bildende Struktur die Zinkblende Modifikation des ZnO ist, könnten die Maxima dem [100]-Reflex dieser Struktur zugeordnet werden. Die Gitterkonstante der Zinkblende oder B3-Struktur beträgt etwa 0,44(2) nm [OEZG 05] und passt somit gut zu dem gemessenen Wert. Dies würde allerdings bedeuten, dass die B3-Struktur anders als erwartet in das Wurtzit-Wirtsgitter eingebaut wird. Zudem ist das Auftreten des [100]-Reflexes ungewöhnlich für eine kubische Struktur. Normalerweise treten nur gerade Reflexe auf.

Aufgrund der durchgeführten PAC-Untersuchungen liegt im Fall der mit Hafnium implantierten Probe der Verdacht nahe, dass sich HfO_2 gebildet hat. Die optische Trübung der Probe an sich ist weit weniger fortgeschritten als bei der mit Lutetium implan-

tierten Probe. Erst nach einer starken Vergrößerung der XRD-Spektren werden kleine Satellitenpeaks zu den [0002]- und [0004]-Reflexen des ZnO sichtbar. Daraus ergibt sich, dass die Veränderungen hier ein deutlich geringeres Volumen der Probe betreffen. Die Liniengruppen B und C (vgl. Abbildung 7.14) befinden sich sehr nah an den [0002]- und [0004]-Reflexen des ZnO-Gitters. Wahrscheinlichste Ursache hierfür ist die lokale Dehnung des Gitters durch den Einbau der übergroßen Hafnium- bzw. Tantalatome.

Für Liniengruppe A mit einem Lagenabstand von 0,287 nm ist eine andere Interpretation möglich: Hafniumdioxid kristallisiert in der CaF_2 -Struktur. Die Kantenlänge der kubischen Einheitszelle beträgt 0,5115 nm [LAUE 74]. Die Intensitätsmaxima können daher als [111]- und [222]-Reflexe interpretiert werden.

Bragg-Reflexe entstehen nur, wenn genügend Atome eine periodische Anordnung bilden. Da das Hafnium nach der Implantation im Idealfall gleichmäßig verteilt ist, müssen Hafniumdioxidcluster durch Diffusion gebildet werden. Die Bildung von HfO_2 -Clustern ist vereinbar mit den Resultaten aus den PAC-Untersuchungen.

Neben HfO_2 ist auch die Entstehung von TaO_2 denkbar. Aufgrund seiner nicht-kubischen Einheitszelle ist ein Nachweis von so geringen Konzentrationen mittels XRD schwierig.

Eine Aussage, ob die unterschiedlichen XRD-Spektren der beiden Proben eher durch die verschiedene Messtemperatur oder eher durch das implantierte Element bedingt sind, ist schwierig. Die Bildung von HfO_2 -Clustern spricht zumindest für einen elementspezifischen Beitrag.

7.4 Diskussion

Strukturveränderung der Proben bei hohen Messtemperaturen

Der Umwandlungsprozess der ZnO-Proben, bei denen der Anteil Sondenkerne in ungestörter Gitterumgebung verloren geht, kann mittels eines einfachen exponentiellen Modells beschrieben werden. Abbildung 7.15 zeigt die Messpunkte, die aus der Messung mit dem PAC-Isotop ^{181}Hf und bei einer Messtemperatur von 773 K extrahiert werden können. Da eine PAC-Messung über sämtliche Parameter mittelt, gleichzeitig die Zählrate aber mit der Lebensdauer des Sondenkerns abnimmt, muss die Modellfunktion mit der entsprechenden Gewichtsfunktion g verrechnet werden:

$$f_u(t) = f_{u,0} \cdot e^{-\lambda \cdot t}, \quad \langle f_u \rangle_\tau(t) = \frac{\int_0^t g(T) \cdot f_u(T) \, dT}{\int_0^t g(T) \, dT}, \quad g(t) = e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (7.1)$$

Für den oben genannten Fall ergibt sich ein Koeffizient λ von $0,034(4) \, \text{h}^{-1}$ bzw. $9,44 \cdot 10^{-6} \, \text{s}^{-1}$. Für die bei 873 K durchgeführte Messung mit dem Isotop ^{172}Lu ergibt sich $\lambda = 0,059(-0,010+0,030) \, \text{h}^{-1}$ oder $1,64 \cdot 10^{-5} \, \text{s}^{-1}$. Die Rate, mit der die ungestörten Sondenkerne verschwinden, ist somit bei der Messung mit ^{172}Lu deutlich höher.

Umordnungsprozesse in Kristallen zeigen fast immer eine starke Abhängigkeit von der Temperatur. Nach dem Über- oder Unterschreiten einer Temperaturschwelle beginnen diese erst langsam und beschleunigen mit zunehmendem Abstand von der Schwelle.

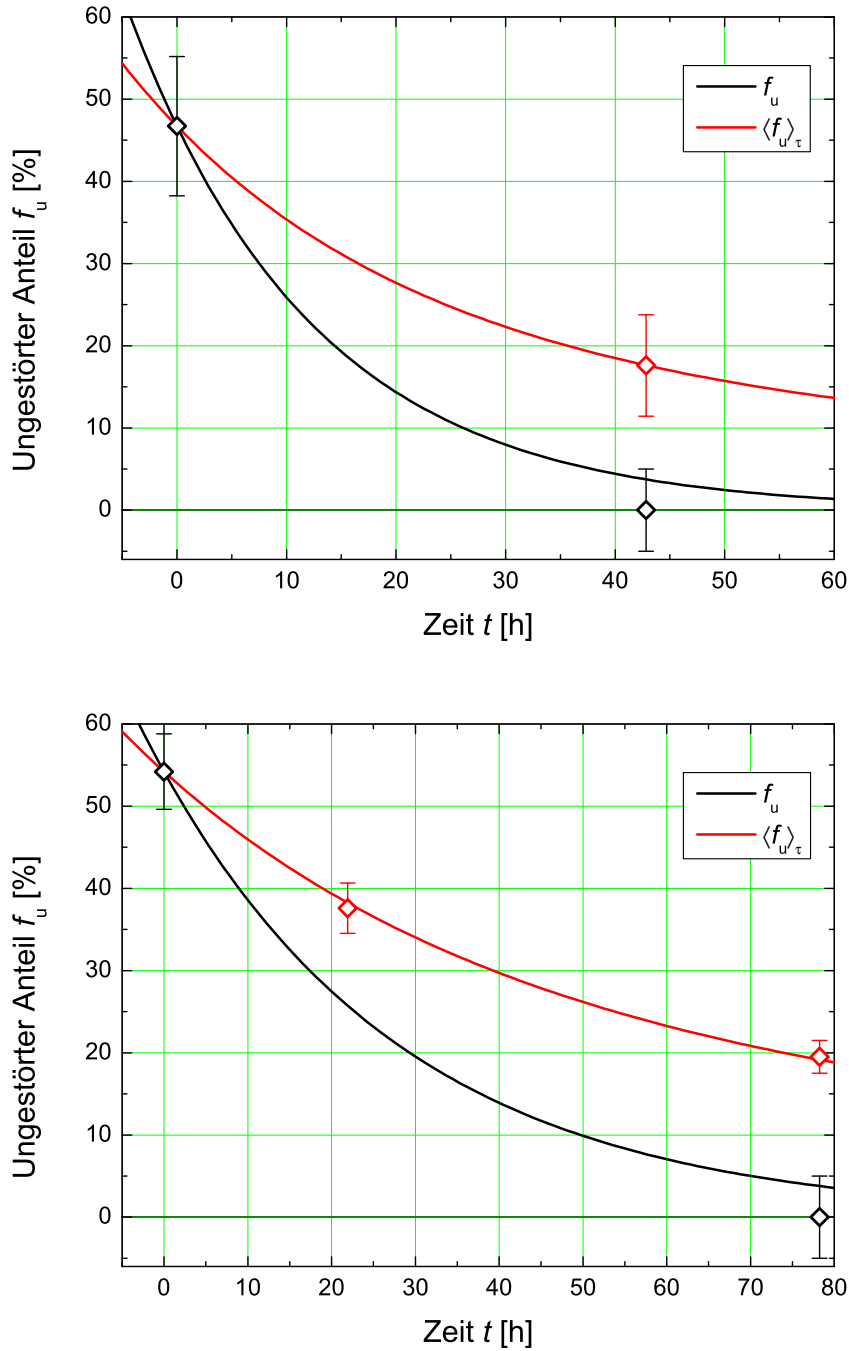
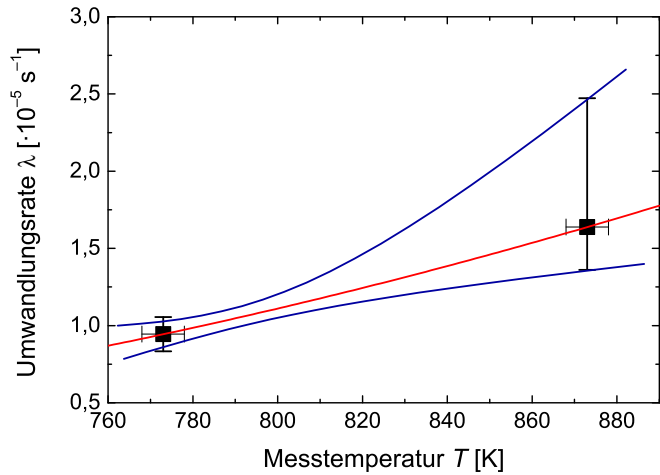


Abbildung 7.15: Während der Messungen in ZnO bei 773 K und darüber verschwindet der Anteil Sondenkerne in ungestörter Gitterumgebung f_u . Hier dargestellt sind Datenpunkte der Messung mit ^{172}Lu bei 873 K (**oben**) und mit ^{181}Hf bei 773 K (**unten**) zusammen mit einem einfachen exponentiellen Modell. Die rote Linie beschreibt den Mittelwert unter Berücksichtigung des radioaktiven Zerfalls der Sondenkerne mit einer Halbwertszeit von rund 7 bzw. 42 Tagen.

Abbildung 7.16: Die mit der PAC in ZnO beobachtete Umwandlungsrate der ungestörten Sondenplätze in gestörte ist für die Messung mit ^{172}Lu bei 873 K höher als bei der Messung mit ^{181}Hf bei 773 K. Bei Annahme eines einfachen *Boltzmann*-Modells ergibt sich für die Aktivierungsenergie $\Delta E = 0,32(-0,20+0,47)$ eV.



Ein weiterer möglicher Grund für dieses Verhalten wäre eine unterschiedliche chemische Stabilität der Lu–O- bzw. Hf–O-Bindung. Die Elemente Lutetium und Hafnium sind beide jedoch stark sauerstoffaffin und besitzen mit 1,2 bzw. 1,3 eine vergleichbare Elektronegativität. Daher ist in beiden Fällen eine besonders starke und stabile Bindung zu erwarten.

Unter dem Vorbehalt der Vernachlässigbarkeit elementabhängiger Effekte kann ein einfaches *Boltzmann*-Modell verwendet werden, um die Aktivierungsenergie des Umordnungsprozesses zu bestimmen:

$$\lambda(T) = \lambda_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}. \quad (7.2)$$

Für die Aktivierungsenergie ΔE ergeben die Daten einen Wert von $0,32(-0,20+0,47)$ eV. Die angepasste Funktion (7.2) ist mit den Daten zusammen in Abbildung 7.16 dargestellt. Dieser Wert kann beispielsweise mit Literaturwerten für Eigendiffusion verglichen werden [MOOR 59]. Neuere Messungen liefern Werte, die im Vergleich deutlich höher liegen. Der Wert für die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Sauerstoffatomen in ZnO wird mit 3,6 bis 4,2 eV [TOML 98] angegeben. Für den Diffusionskoeffizienten von Zinkatomen liegt die Energie mit rund 3,9 eV ähnlich hoch [TOML 00]. Eine weiträumige Diffusion von Zink- und Sauerstoffatomen als Ursache für den Umwandlungsprozess ist daher eher unwahrscheinlich. Die Abweichung spricht eher für einen lokal begrenzten Vorgang.

Ein solcher Vorgang könnte ein Umkristallisierungsprozess sein, der im Bereich der implantierten Sondenkerne beginnt. Neben der Wurtzitphase (B4) besitzt Zinkoxid noch zwei kubische Modifikationen: eine mit Zinkblendenstruktur (B3) und eine mit NaCl-Struktur (B1). Letztere wird jedoch nur unter hohem Druck beobachtet. Theoretische Berechnungen ergeben dabei, dass die Wurtzitstruktur energetisch gesehen die günstigste Kristallordnung ist, während die B3- und die B1-Struktur ungefähr 0,03 bzw. 0,25 eV

ungünstiger liegen [OEZG 05]. Die für eine Umordnung aufzubringende Energie liegt also in einer vergleichbaren Größenordnung.

Die optische Betrachtung der Proben und die durchgeführten XRD-Messungen lassen darauf schließen, dass die Umordnung bei Raumtemperatur über Zeiträume von einigen Monaten stabil ist. Die Stabilisierung der energetisch ungünstigeren Phasen erfordert jedoch hohe Drücke. Dass die lokal von den implantierten Fremdatomen verursachten Gitterverzerrungen ausreichen, ist a priori nicht selbstverständlich.

Eine PAC-Messung bei Raumtemperatur an der mit ^{181}Hf implantierten Probe zeigt im Anschluss an die Ofenmessung bei 773 K einen sehr geringen Anteil an Sondenkernen mit einer eindeutigen Quadrupolfrequenz von 617(5) MHz. Die Stärke der Wechselwirkung und der Asymmetrieparameter ($\eta = 0,21(5)$) liegen in einer Größenordnung, wie sie auch in einkristallinem HfO_2 beobachtet wird. In diesem Zusammenhang können die bei der XRD-Messung der mit Hafnium implantierten ZnO-Probe beobachteten kleineren Nebenmaxima als *Bragg*-Linien der (111)-Ebenen der kubischen Gitter von HfO_2 interpretiert werden. Die Tatsache, dass diese Linien in einem XRD-Spektrum sichtbar sind, erfordert jedoch die Bildung von Clustern, deren Ausdehnung mehr als einige wenige Atome umfasst. Dies gilt ebenfalls für die PAC-Messungen. Allerdings genügt es in aller Regel bereits, wenn die nächsten und übernächsten Nachbarn regelmäßig angeordnet sind. Demnach wäre dann die Umordnung zumindest in der mit Hafnium implantierten Probe als Clusterbildung zu interpretieren.

Temperaturabhängigkeit des Gitterfeldgradienten

Beide Sondenkerne ^{172}Lu und ^{181}Hf beobachten eine starke Temperaturabhängigkeit des elektrischen Gitterfeldgradienten in Zinkoxid. Qualitativ ist der Verlauf deutlich verschieden: Während mit Lutetium bei tiefen Temperaturen eine Abnahme beobachtet wird, zeigt Hafnium eine Abnahme bei hohen Temperaturen.

Die mit Hafnium beobachteten Veränderungen sind auf Veränderungen im Gitter bzw. auf die Veränderung der Position des Sondenkerns im Gitter zurückzuführen. Ein Einfluss der $4f$ -Schale kann definitiv ausgeschlossen werden, da diese bei Hafnium und Tantal grundsätzlich vollständig gefüllt ist. Wie bereits in der Diskussion der Temperaturabhängigkeit in Abschnitt 7.2.2 erwähnt, kommen zwei Ursachen für die beobachtete Abnahme des elektrischen Feldgradienten in Frage: zum einen grundsätzliche Veränderung des Gitters, zum anderen eine Positionsänderung des Sondenkerns im Gitter, wobei auch beides gleichzeitig eintreten kann.

Die wesentlichen Parameter, die zur Beschreibung eines Wurtzitgitters notwendig sind, sind die Gitterkonstanten a und c sowie der u -Parameter (siehe Abschnitt 2). Die Temperaturabhängigkeit dieser Parameter ist bekannt [BEAL 57, KHAN 68, REEB 70]. Der u -Parameter zeigt für gewöhnlich keine Abweichungen vom idealen Verhalten. Empirische Untersuchungen zeigen, dass die u -Parameter für unterschiedlichste Materialien der Gesetzmäßigkeit

$$u(a, c) = \sqrt{\frac{3}{8}} \cdot \frac{a}{c} \quad (7.3)$$

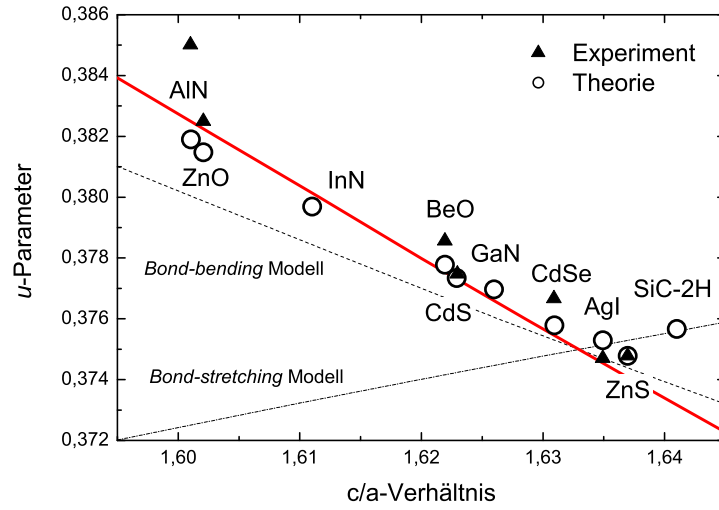


Abbildung 7.17: Theoretisch berechnete und experimentell gemessene Werte des u -Parameters für verschiedene Materialien mit Wurtzitstruktur lassen sich am besten durch den in Gleichung (7.3) vorgestellten idealen Zusammenhang beschreiben. [UNTE 06]

in guter Näherung folgen. Dieses empirische Modell beschreibt die experimentell bestimmten Werte ausgehend von den Gitterkonstanten a und c deutlich besser als die älteren *bond-bending* und *bond-stretching* Modelle [KEFF 57, UNTE 06]. Diese Modelle sind in Abbildung 7.17 dargestellt.

Speziell für ZnO existieren nur wenige Literaturangaben für die Temperaturabhängigkeit des u -Parameters. Abrahams et al. geben einen linearen Temperaturkoeffizienten von $\frac{du}{dT} = 7,25 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ an [ABRA 69]. Decremps et al. stellen bei Untersuchungen unter verschiedenen äußeren Drücken im Bereich von 0 bis 9 GPa trotz merklicher Veränderungen in den Gitterparametern keine messbare Veränderung des u -Parameters fest [DECR 03].

Die Ergebnisse der Simulationen mit dem in Anhang B vorgestellten Punktladungsmodell und den hier vorgestellten Modellen für u sind in Abbildung 7.18 dargestellt. Sie berücksichtigen ebenfalls das Temperaturverhalten der Gitterparameter a und c von ZnO. Trotz nur geringer Unterschiede im Verlauf des u -Parameters zeigen die Simulationen qualitativ deutlich unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten. Das in Gleichung (7.3) beschriebene Modell führt zu einer deutlichen Zunahme des elektrischen Feldgradienten am Zn-Ort. Die Abhängigkeit nach Abrahams führt zunächst zu einer leichten Zunahme, dann zu einer Stabilisierung zu höheren Temperaturen. Für konstanten u -Parameter ergibt sich eine deutliche Abnahme.

In keinem Fall kommen die in den Simulationen berechneten Veränderungen des elektrischen Feldgradienten mit der Temperatur annähernd an die mit ^{181}Hf beobachteten heran.

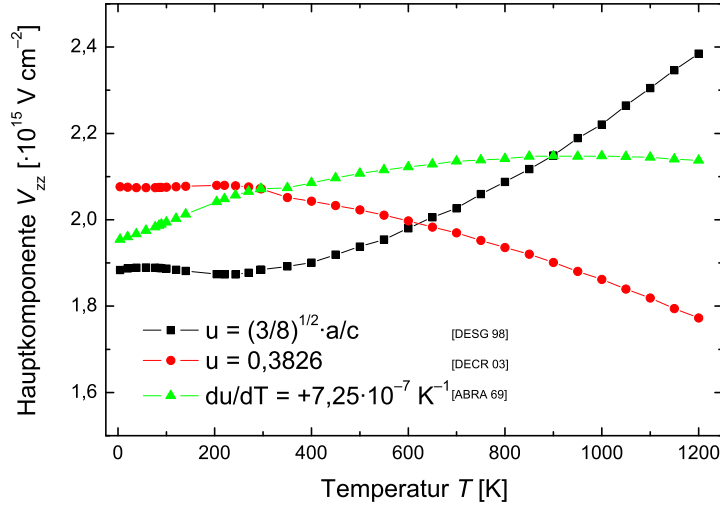


Abbildung 7.18: Unterschiedliche Modelle für die Temperaturabhängigkeit führen zu deutlich verschiedenen Kurvenverläufen für die Hauptkomponente V_{zz} des elektrischen Feldgradienten. Während für das ideale Modell mit $u = \sqrt{3/8} \frac{a}{c}$ eine deutliche Zunahme beobachtet wird, ergibt sich bei konstantem u eine Abnahme.

Aus PAC-Untersuchungen an einigen nicht-kubischen Metallen sind ähnlich starke Temperaturabhängigkeiten des Gitterfeldgradienten bekannt [CHRI 76, SCHA 97]. Die Ursache für dieses Verhalten sind vermutlich Gitterschwingungen im Festkörper. In guter Näherungen folgt der Feldgradient einer $T^{\frac{3}{2}}$ -Abhängigkeit des Typs

$$V_{zz}(T) = V_{zz}(0\text{ K}) \cdot \left[1 - B T^{\frac{3}{2}}\right].$$

Die Anpassung dieses Modells an die Datenpunkte zwischen 25 und 300 K ergibt für den Parameter B einen Wert von $6,5(2) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1,5}$ (siehe Abbildung 7.12). Die Größe des Werts ist typisch für diesen Effekt. Es liegt daher nahe, dass die starke Temperaturabhängigkeit des Gitterfeldgradienten für Hafnium bzw. Tantal in ZnO ebenfalls auf Phononen zurückzuführen ist.

Die Temperaturabhängigkeit des Gitterfeldgradienten kann für ^{172}Lu nicht gleich stark sein, da insbesondere bei Temperaturen um 673 K kein Verschwinden der Wechselwirkungsfrequenz beobachtet wird. Gerade in diesem Temperaturbereich erreicht der beobachtete Feldgradient für ^{172}Lu sein Maximum. Wie bei GaN ist die $4f$ -Schale für diese starke Temperaturabhängigkeit verantwortlich.

Die Auftrennung zwischen dem gittergenerierten und dem von den $4f$ -Elektronen generierten Beitrag zum Gesamtfeldgradienten im Falle des Sondenkerns ^{172}Lu ist a priori nicht einfach. Ausgehend von den Resultaten der Messungen mit dem Isotop ^{181}Hf ist nur im Temperaturbereich unterhalb von 150 K keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit

zu erwarten. Die Anpassung des Modells für den von der $4f$ -Schale erzeugten Feldgradienten an die Messpunkte ist nicht möglich ohne die Berücksichtigung einer Temperaturabhängigkeit des Gitterfeldgradienten: Die Größe der Aufspaltung der *Kramers*-Dubletts wird dadurch temperaturabhängig. Die Änderung der Aufspaltung hat einen direkten Einfluss auf die Besetzungswahrscheinlichkeiten der einzelnen Niveaus.

Die Anpassung des Modells an die ^{172}Lu -Daten ist, bei konstantem Gitterfeldgradienten, bis zu einer Messtemperatur von rund 500 K möglich. Wie in Abbildung 7.19 zu sehen, divergieren darüber hinaus Kurve und Messpunkte (gestrichelte Linie).

Die Auswertung der Messungen zeigt im Falle des Sondenkerns ^{172}Lu für die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolkopplungskonstante $\nu_{Q,u}$ einen Verlauf, der vergleichbar ist mit der Situation von ^{172}Lu in GaN. Im Vergleich ist der steile Anstieg für ZnO um etwa 200 K zu höheren Temperaturen verschoben. Die Aufspaltung der *Kramers*-Dubletts der $4f$ -Schale muss deshalb in ZnO deutlich größer sein.

Grundsätzlich gilt, dass für Temperaturen oberhalb von 600 bis 700 K der Beitrag der $4f$ -Schale der Seltenen Erden gegenüber moderaten bis großen Gitterfeldgradienten nur noch eine untergeordnete Rolle spielt. Dies gilt auch für einen weiten Bereich unterschiedlicher Aufspaltungen der *Kramers*-Dubletts der $4f$ -Schale. Charakteristisch für den Einfluss der $4f$ -Schale ist der erwartete, extrem steile Durchgang des Gesamtfeldgradienten durch den Nullpunkt im Temperaturbereich zwischen 0 und 300 K.

Der Vergleich der beiden Verläufe für GaN und ZnO zeigt, dass größere Gitterfeldgradienten mit einer Verschiebung des Anstiegs zu höheren Temperaturen einhergehen. Dieses Verhalten wird generell auch von dem hier vorgestellten Modell vorhergesagt.

Interessanterweise ergibt sich aus dem Modell für die spezielle Temperatur $T_0(Q_{4f})$, bei der sich Gitterfeldgradient und der Feldgradient der $4f$ -Schale gegenseitig aufheben, keine Abhängigkeit von dem Gitterfeldgradienten selbst. T_0 hängt dafür allerdings von dem Quadrupolmoment der $4f$ -Schale Q_{4f} ab, mit der diese an das Gitterfeld koppelt und – mit dem Gitterfeldgradienten – die Größe der Aufspaltung der *Kramers*-Dubletts bestimmt. Die Inter- bzw. Extrapolation des Nulldurchgangs ermöglicht somit auch einen Rückschluss auf das Schalenmoment.

Die Steilheit der Temperaturabhängigkeit von $\nu_{Q,u}$ bei tiefen Temperaturen spricht deutlich gegen das Gitter als Ursache. Wie bei ^{181}Hf in ZnO zu sehen, ist die Temperaturabhängigkeit in diesen Fällen nur schwach ausgeprägt. Auch die Gitterparameter verändern sich im Bereich tiefer Temperaturen nur wenig [REEB 70]. Ein wesentlicher Beitrag zur Temperaturabhängigkeit des beobachteten Gesamtfeldgradienten am Sondenort in ZnO im Temperaturbereich bis 473 K ist daher unwahrscheinlich. Oberhalb dieser Temperatur führt die Abnahme des Gitterfeldgradienten früher als erwartet in das charakteristische Plateau, in dem sich der Gesamtfeldgradient nur noch wenig ändert. Das aus den Daten abgeleitete Modell für die Temperaturabhängigkeit des Gitterfeldgradienten ist in Abbildung 7.19 dargestellt.

Die aus dem Modell ermittelte Abnahme des Gitterfeldgradienten ist mit rund 25 % moderat. Das Punktladungsmodell für konstanten u -Parameter sagt in Abbildung 7.18 ebenfalls eine Abnahme um etwa 10 % voraus. Die gemessene Abnahme ist also plausibel.

Insbesondere bei der Messung in ZnO fällt auf, dass die $4f$ -Schale auch bei hohen Temperaturen noch einen messbaren Einfluss auf den Gesamtbetrag des elektrischen

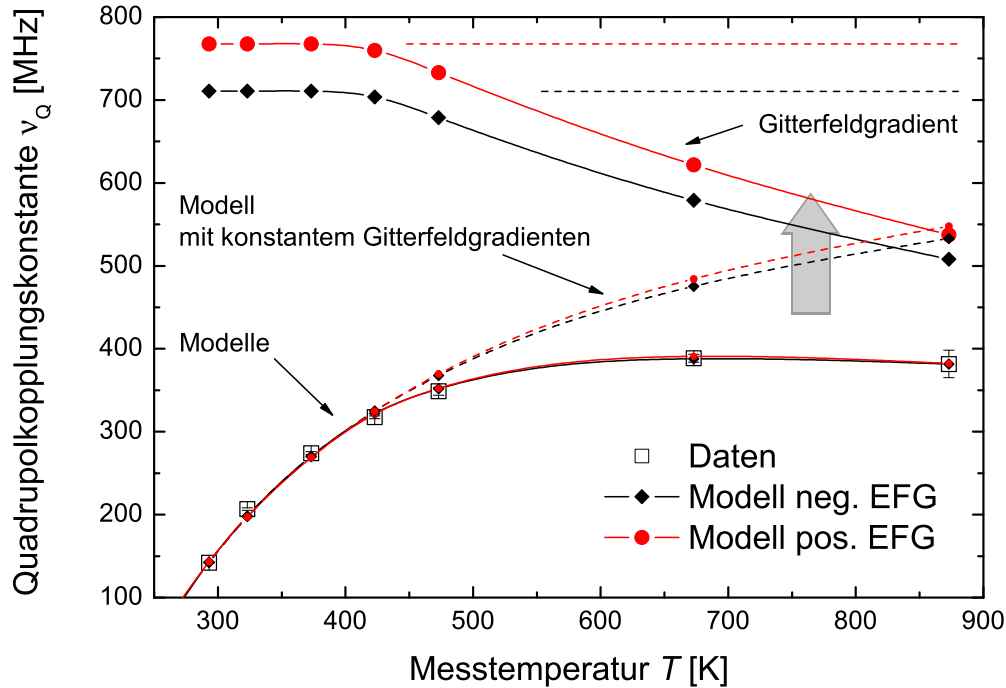


Abbildung 7.19: Verschiedene Modelle für die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Feldgradienten an ^{172}Lu in ZnO . Die gestrichelten Linien ergeben sich, wenn der Gitterfeldgradient als konstant angenommen wird. In diesem Fall ist die Anpassung des Modells nur an die Werte von Raumtemperatur bis ungefähr 423 K möglich. Für höhere Temperaturen ergeben sich systematische Abweichungen. Die durchgezogenen Linien beschreiben eine einfache Temperaturabhängigkeit des elektrischen Feldgradienten des Gitters. Der Gitterfeldgradient wird dafür so angepasst, dass das Modell die Daten wiedergibt. Für positive und negative Feldgradienten ergeben sich leicht unterschiedliche Kurvenverläufe. Der graue Pfeil gibt die Richtung an, in die sich das Modell bewegt, wenn zusätzlich mit dem Ansteigen der Messtemperatur das Ytterbium vom 3+ in den 2+ Zustand übergeht und der Einfluss der $4f$ -Schale verschwindet.

Feldgradienten hat. Die Auswertung anhand des Modells ergibt für die Messung bei 873 K bei einem Gesamtfeldgradienten von $\pm 5,5(8) \cdot 10^{17} \text{ V cm}^{-2}$ zwei Lösungen für den Gitterfeldgradienten. Die unsymmetrische Aufspaltung der *Kramers*-Doublets führt in diesem Fall je nach Vorzeichen des Gitterfeldgradienten zu leicht unterschiedlichen Ergebnissen. Ein positiver bzw. negativer Gitterfeldgradient würde dem Modell nach 7,7 bzw. $-7,5 \cdot 10^{17} \text{ V cm}^{-2}$ betragen. Hier trägt die *4f*-Schale also immer noch mit einem mittleren Betrag von 2 bzw. $2,2 \cdot 10^{17} \text{ V cm}^{-2}$ bei.

Bei Raumtemperatur ergibt sich für den Gitterfeldgradienten $+11,1$ bzw. $-10,4 \cdot 10^{17} \text{ V cm}^{-2}$. Die entsprechenden Werte für die Aufspaltung der *Kramers*-Doublets $h \cdot \nu_Q$ sind 35,4 bzw. 29,5 meV. Eine genaue Angabe der Unsicherheiten für die oben genannten Werte ist aufgrund der Komplexität des verwendeten Modells schwierig. Bis zu 10 % sind jedoch wahrscheinlich. Mit den vorliegenden Daten kann keine Entscheidung für das Vorzeichen des Gitterfeldgradienten getroffen werden.

Häufig kommt bei solchen starken Temperaturabhängigkeiten auch eine Veränderung des Ladungszustands des Sondenatoms in Frage. Dabei muss der Ladungszustand nicht abrupt zwischen zwei ganzzahligen Ladungszuständen hin und her springen: Im zeitlichen Mittel können auch alle Zwischenzustände auftreten. In ZnO wäre demnach ein Wechsel des Ladungszustands des Ytterbium Ions von 3+ bei tiefen Temperaturen nach 2+ bei hohen Temperaturen möglich. Die *4f*-Schale als Ursache für die starke Temperaturabhängigkeit bei tiefen Temperaturen erfordert eine unabgeschlossene Elektronenschale und damit den 3+ Zustand. Da die Daten bis einschließlich 423 K relativ gut mit einem reinen 3+ Zustand beschrieben werden können, müsste der Übergang oberhalb davon stattfinden. Der von der *4f*-Schale verursachte zusätzliche Feldgradient ist dem des Gitters entgegengesetzt. Die zunehmende Vollbesetzung der *4f*-Schale führt zu einer Abnahme ihres Einflusses und infolgedessen zu einem Anstieg des Gesamtfeldgradienten. Das Modell mit konstantem 3+ Ladungszustand müsste generell demnach die experimentellen Messwerte oberhalb von 423 K unterschätzen. In Abbildung 7.19 ist jedoch zu sehen, dass das Modell (gestrichelte Linien) die Messwerte überschätzt. Die Zunahme des Gesamtfeldgradienten durch die Änderung des Ladungszustands müsste somit durch eine noch stärkere Abnahme des Gitterfeldgradienten kompensiert werden.

A priori kann eine Veränderung des Ladungszustands des Sondenatoms zwar nicht ausgeschlossen werden, sie ist aber eher unwahrscheinlich. Die Daten können auch ohne diesen zusätzlichen Mechanismus hinreichend verstanden werden.

Abschließend sind die Gitterfeldgradienten für $^{172}\text{Lu}(^{172}\text{Yb})$ und für $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$ in ZnO nach der Korrektur mit den *Sternheimer*-Faktoren in Tabelle 7.4 zusammengefasst. Der Gitterfeldgradient fällt für Ytterbium etwa doppelt so hoch aus wie für Tantal. Dennoch bleiben die Werte in der selben Größenordnung und liegen näher beieinander als beispielsweise die Werte für Cadmium und für Tantal in GaN.

Sonde	<i>Sternheimer-Faktor</i> ^{s)}	$ \mathbf{V}_{zz}^{\text{Gitter}} $
	$(1 - \gamma_{\infty})$	$[10^{15} \text{ V cm}^{-2}]$
$^{172}\text{Lu}(^{172}\text{Yb})$	~ 80	$\sim +14$ bzw. -13
$^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$ (22 K)	62	7,9(2)
$^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$ (293 K)	62	5,7(1)

Tabelle 7.4: Vergleich der Gitterfeldgradienten für verschiedene Sonden in ZnO. Die hier angegebenen Werte für den elektrischen Feldgradienten sind bereits mit dem *Sternheimer-Faktor* korrigiert worden (siehe Seite 143).

^{s)}Die *Sternheimer-Faktoren* für ^{181}Ta und die Seltene Erde sind entnommen aus [FEIO 69] bzw. [PELZ 70].

8 Zusammenfassung

Halbleiter mit großer Bandlücke haben im letzten Jahrzehnt im Bereich der Optoelektronik einen festen Platz gefunden. Sie finden aber auch zunehmend Anwendung in der Hochtemperatur- und Hochleistungselektronik. Zu dieser Gruppe von Halbleitern gehören die Gruppe-III-Nitride, Zinkoxid und viele andere. Gerade für die Optoelektronik ist eine Verbindung von diesen Halbleitern mit Seltenen Erden interessant. Die Seltenen Erden sind bekannt für ihre Lumineszenzeffekte, die durch ihre $4f$ -Schale verursacht werden.

Zur Herstellung kleinster Bauelemente und Schaltkreise wird die Ionenimplantation verwendet, die eine präzise laterale Strukturierung ermöglicht. Die bei der Implantation entstehenden Schäden im Wirtsgitter sind vielfältig. Um das Implantationsverhalten besser zu verstehen, sind weitere Untersuchungen über die erzeugten Defekte notwendig. Insbesondere geht es dabei um effiziente Methoden, um diese Schäden zu beheben.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Implantations- und Ausheilverhalten von zwei Vertretern der Halbleiter mit großer Bandlücke: GaN und ZnO. Sie werden mittels gestörter γ - γ -Winkelkorrelation (PAC) untersucht. Die PAC verwendet radioaktive Sondenkerne und liefert Informationen über die direkte Umgebung der Sondenatome. ^{172}Lu (^{172}Yb) dient hierbei als Vertreter der Seltenen Erden. Als Referenz wird das im Periodensystem der Elemente benachbarte ^{181}Hf (^{181}Ta) verwendet.

Zunächst wurde das Verfahren zur Behebung der Implantationsschäden optimiert. Zum Einsatz kam ein isochrones Ausheilverfahren, mit dem die optimale Ausheiltemperatur bestimmt werden konnte. Im Anschluss an diese Messungen wurden ebenfalls temperaturabhängige Messungen durchgeführt. Für die Zinkoxid-Proben zeigten ergänzende XRD-Messungen Veränderungen in der Struktur der implantierten Proben, nachdem diese längere Zeit bei Temperaturen oberhalb von 773 K behandelt worden waren.

Die Untersuchungen beginnen mit dem Ausheilverhalten von GaN nach der Implantation von ^{172}Lu . Durch ein isochrones Ausheilprogramm, bei dem nach jedem Temperaturschritt ein PAC-Spektrum aufgenommen wird, sind Rückschlüsse auf den Ausheilvorgang in der Umgebung der Sonde möglich. Für GaN beginnt der Ausheilvorgang bei niedrigen Temperaturen mit dem Rückgang der Dämpfung der Gitterfrequenz. Erst bei wesentlich höheren Temperaturen wächst schließlich der substitutionelle Anteil. Dieses Verhalten wird auch für andere Sondenkerne in GaN beobachtet. Für ZnO ist das Verhalten bei tiefen Temperaturen anders. Sowohl für ^{172}Lu als auch für ^{181}Hf ist die Dämpfung bereits nach der Implantation sehr gering. Die Zunahme des substitutionellen Anteils findet wie bei GaN erst bei höheren Temperaturen statt.

Das Verhalten von GaN bei niedrigeren Temperaturen wird auf das Ausheilen von Schäden im Stickstoff-Untergitter zurückgeführt. Durch Diffusion werden bereits ab rund 800 K die Defekte auf dem Stickstoff-Untergitter vollständig ausgeheilt. Die Diffusion der

Metallionen setzt sowohl für GaN als auch für ZnO erst bei höheren Temperaturen ein. Eine Abhängigkeit von der eingesetzten Sonde existiert nicht. Die optimale Ausheiltemperatur liegt für GaN bei 1273 K und für ZnO etwas niedriger bei 1173 K.

Neben den beim Ausheilvorgang direkt betroffenen Parametern wie Dämpfung und substitutioneller Anteil liefert auch der Gitterfeldgradient an sich wichtige Informationen. Alle Sondenatome werden auf Plätzen eingebaut, die von einer zylindersymmetrischen Ladungsverteilung umgeben sind. Die Symmetrieachse fällt jeweils mit der $\langle 0001 \rangle$ -Achse der Wirtsgitter zusammen. Ein Einbau der implantierten Ionen auf regulären Gitterplätzen ist daher gesichert.

Für die Durchführung der temperaturabhängigen Messungen wurden Proben vorbereitet und mit Hilfe der Erkenntnisse aus den entsprechenden Ausheilverfahren möglichst gut ausgeheilt. Im Anschluss wurden für GaN und ZnO PAC-Spektren bei unterschiedlichen Messtemperaturen zwischen 25 und 873 K aufgenommen. Für ^{172}Lu wird in GaN und in ZnO eine starke Temperaturabhängigkeit des Gitterfeldgradienten beobachtet: ein steiler Anstieg im Bereich tiefer Temperaturen und die langsame Annäherung an einen Grenzwert bei hohen. Auch für ^{181}Hf in ZnO wird eine starke Temperaturabhängigkeit beobachtet. Das Verhalten ist jedoch völlig verschieden. Der Feldgradient folgt einem $T^{3/2}$ -Gesetz, wie es von nicht-kubischen Metallen bekannt ist. Ursache hierfür sind Gitterschwingungen im Bereich der Sondenkerne. Die dem Feldgradienten zugeordnete Quadrupolfrequenz zeigt ein Minimum zwischen 640 und 673 K. Dieses Verhalten kann als Vorzeichenwechsel des Feldgradienten interpretiert werden.

Die Temperaturabhängigkeit des Feldgradienten, die mit der Sonde ^{172}Lu beobachtet wird, kann über die Wechselwirkung zwischen dem Gitterfeldgradienten, der $4f$ -Schale der Seltenen Erde und dem Sondenkern erklärt werden. Die eigentliche PAC-Messung findet nach dem Zerfall des Lutetiums am Ytterbium statt. Da Ytterbium meist dreifach positiv geladen ist, erzeugt die unabgeschlossene $4f$ -Schale am Kernort zusätzliche, fluktuierende Felder. Der Grundzustand des Yb^{3+} besitzt Spin $\frac{7}{2}$ und spaltet im Gitterfeldgradienten in vier *Kramers*-Dubletts auf. Sind diese Niveaus gleichbesetzt, mittelt sich der Einfluss der $4f$ -Elektronen weg. Dies ist das Verhalten, das bei hohen Temperaturen beobachtet wird. Mit abnehmender Temperatur nimmt der Einfluss der $4f$ -Schale zu. Da das Feld der $4f$ -Schale dem Gitterfeld entgegengesetzt ist, nimmt die Summe der Feldgradienten am Kernort ab.

Zur mathematischen Beschreibung dient ein Modell nach A. Abragam und B. Bleaney für die Wechselwirkung von Quadrupolmomenten von Elektronenschalen mit dem Kern^{a)}. Das Modell wird an die vorliegende Seltene Erde Ytterbium adaptiert. Dazu wird zunächst die Aufspaltung des Grundzustands der $4f$ -Schale im Kristallfeld bestimmt. Ein elektrischer Gitterfeldgradient führt zu einer Aufspaltung in *Kramers*-Dubletts, deren Besetzungswahrscheinlichkeiten einer *Boltzmann*-Verteilung folgen. Der Feldgradient der $4f$ -Schale ergibt sich unter Berücksichtigung der Verteilung aus den Beiträgen der einzelnen *Kramers*-Dubletts.

Die Messungen in GaN lassen sich mit diesem Modell gut vereinbaren. Für ZnO muss

^{a)}A. Abragam, B. Bleaney; *Electron paramagnetic resonance of transition ions*; Clarendon Press, Oxford, 1970

oberhalb von 423 K außerdem eine stetige Abnahme des Gitterfeldgradienten von etwa 25 % angenommen werden. Diese lässt sich jedoch mit der thermischen Gitterexpansion des ZnO erklären.

Für ^{172}Lu in GaN konnte mit Hilfe des Modells ein Gitterfeldgradient von $\pm 5,9 \cdot 10^{15} \text{ V cm}^{-2}$ bestimmt werden. Dieser Wert stimmt gut überein mit Literaturwerten für ^{181}Hf ($\pm 9,8 \cdot 10^{15} \text{ V cm}^{-2}$). Für ^{172}Lu in ZnO ergibt das Modell bei 293 K einen Gitterfeldgradienten von $+14 \cdot 10^{15} \text{ V cm}^{-2}$ bzw. $-13 \cdot 10^{15} \text{ V cm}^{-2}$. Die entsprechende Messung mit ^{181}Hf liefert einen Gitterfeldgradienten von $\pm 5,7 \cdot 10^{15} \text{ V cm}^{-2}$.

Der Anteil substitutioneller Sonden zeigt für GaN oberhalb von 300 K für ^{172}Lu keine Temperaturabhängigkeit. Unterhalb von 300 K wird eine geringe Abnahme beobachtet. Dieses Verhalten wird auch von K. Lorenz für die PAC-Sonde ^{181}Hf beobachtet. Für ^{172}Lu und ^{181}Hf in ZnO ist der Anteil substitutioneller Sonden bis zu Messtemperaturen von 673 K temperaturunabhängig.

Messungen bei 773 bzw. 873 K führen in ZnO über einen Zeitraum von 40 Stunden zu einem vollständigen Verlust des substitutionellen Anteils. Die vor der Messung gelblich transparenten Proben sind danach milchig. XRD-Messungen an diesen Proben ergeben für Lutetium und für Hafnium unterschiedliche Ergebnisse. Die mit Lutetium implantierte Probe zeigt nach der Messung bei 873 K scharfe Linien, die einer kubischen Phase zugeordnet werden können. Die Intensität der Linien ist etwa halb so stark wie die der ursprünglichen Wurtzitstruktur. Eine mögliche Interpretation ist die Bildung von Zinkoxid in der kubischen Zinkblendenstruktur. Die mit Hafnium implantierten Proben zeigen Linien, die HfO_2 zugeordnet werden können. Aufgrund des geringen Hafniumgehalts der Probe ist die Intensität der Linien sehr schwach.

Die erfolgreichen Messungen mit der Sonde $^{172}\text{Lu}(^{172}\text{Yb})$ zeigen, dass systematische Untersuchungen an Halbleitern trotz des Einflusses der $4f$ -Schale der Sonde möglich sind. Die Wirkung der $4f$ -Schale kann mit einem vergleichsweise einfachen Modell beschrieben werden.

Die Sondenatome Lutetium und Hafnium zeigen vor allem in Bezug auf das Ausheilen von Defekten sehr ähnliche Eigenschaften. Für GaN gilt dies, abgesehen von dem Einfluss der $4f$ -Schale, auch für die temperaturabhängig durchgeführten Messungen. Die Vergleichbarkeit der Temperaturabhängigkeit in ZnO ist hingegen nicht für alle Eigenschaften gegeben: Während sich der Anteil substitutioneller Sonden in vergleichbarer Weise verhält, unterscheidet sich die Temperaturabhängigkeit der Feldgradienten deutlich.

Die angestellten PAC-Untersuchungen zeigen, dass das Isotop ^{181}Hf geeignet ist, um das Einbauverhalten von Seltenen Erden und das Ausheilen von Gitterschäden nach der Implantation in GaN und in ZnO zu studieren. Auch für temperaturabhängige Untersuchungen liefert ^{181}Hf zuverlässige Informationen. Vor allem das Verhalten des Anteils substitutioneller Sonden wird für GaN und ZnO gut wiedergegeben.

Anhang

A Röntgenbeugung (XRD)

Die Beugung von *Röntgenstrahlung* an periodischen Gitterstrukturen ermöglicht die Bestimmung der Abstände von Gitternetzebenen. Alle Gitterparameter eines Einkristalls können so bestimmt werden. Aufgrund der geometrischen Anordnung der beobachteten Reflexmuster erlaubt diese Technik im Prinzip auch eine Aussage über die Anzahl der Symmetrieachsen des Kristalls. Andere *Röntgen*-Techniken, z.B. *Laue*-Aufnahmen oder das *Debye-Scherrer*-Verfahren, bieten hier jedoch einen entscheidenden Zeitvorteil.

Für XRD-Messungen wird ein fokussierter *Röntgenstrahl* in Reflektionsgeometrie verwendet. Dies wird durch den Einsatz einer Blende erreicht. Der gebündelte Strahl trifft auf die Gitternetzebenen in der Nähe der Probenoberfläche. Nach *Huygens* bilden sich an diesen zunächst kugelförmige Sekundärwellen, die sich zu Wellenfronten addieren. Die Wellenfronten von den verschiedenen Netzebenen interferieren schließlich konstruktiv oder destruktiv. Die *Bragg*-Bedingung gilt für die Fälle, in denen Ein- und Ausfallswinkel gleich sind. Entgegen der in der Optik üblichen Konvention beschreibt θ den zwischen Probenoberfläche und Strahl eingeschlossenen Winkel. In Abhängigkeit des Abstands von zwei Netzebenen d und der Wellenlänge der eingesetzten *Röntgenstrahlung* λ können unter bestimmten Winkeln konstruktive Interferenzmaxima beobachtet werden:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta, \quad n = 1, 2, \dots \quad (\text{A.1})$$

Die Variable n beschreibt die sogenannte Ordnung des Interferenzmaximums. Ein Filter erzeugt in Transmission nahezu monochromatische *Röntgenstrahlung*. Er besteht aus einer Metallfolie und nutzt die elementabhängigen Absorptionskanten für elektromagnetische Strahlung, um störende Teile des *Röntgenspektrums* abzuschneiden.

Die untersuchten Gitterebenen müssen dabei nicht zwangsläufig parallel zur Oberfläche verlaufen. Um die Abstände dieser Netzebenen zu bestimmen, muss die Probe in eine geeignete Position gedreht werden. Bei vielen Kristallorientierungen ist es nicht möglich, die Reflexe erster Ordnung zu beobachten. Der Winkel θ ist dafür zu klein.

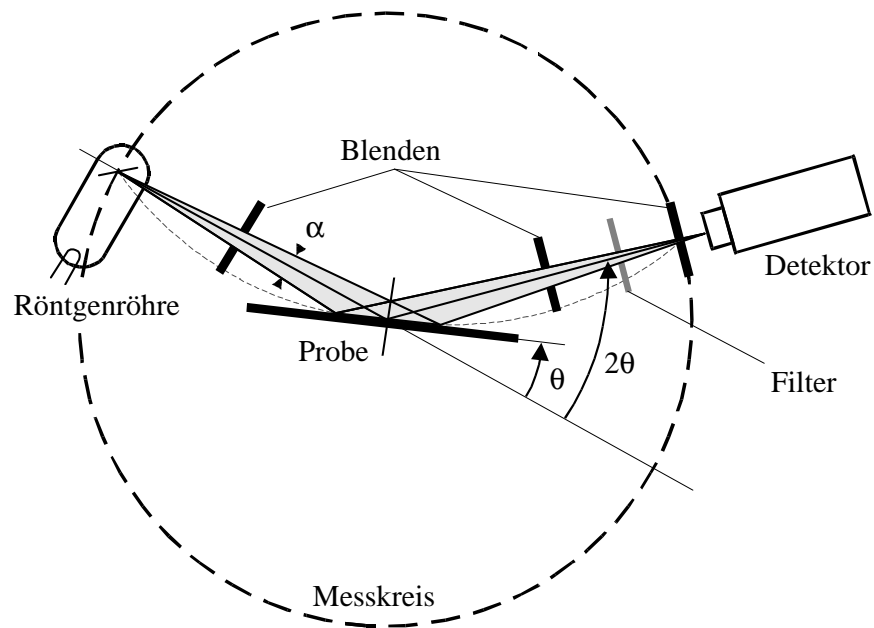


Abbildung A.1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Durchführung von XRD-Messungen, wie er in einem *D5000*-Diffraktometer der Firma *Siemens* (seit 1997: *Bruker AXS*) vorliegt. *Röntgenröhre* und *Detektor* sind entlang des eingezeichneten *Messkreises* positionierbar. Zusätzlich kann die *Probe* gedreht werden.

B Das Punktladungsmodell

Das Punktladungsmodell ist eine vergleichsweise einfache Methode zur Berechnung von elektrischen Feldgradienten in beliebigen Kristallgittern. Die Resultate liefern daher auch nur Anhaltspunkte über Vorzeichen, Größe und Temperaturabhängigkeit des in Wirklichkeit vorliegenden Feldgradienten. Im Fall von Metallen wird angenommen, dass sich der Feldgradient aus zwei Anteilen zusammensetzt: Der eine wird durch die positiven Ionenrümpfe, der andere durch die Leitungselektronen verursacht. Die hier betrachteten Kristallstrukturen setzen sich jedoch aus mehreren Elementen zusammen. Außerdem sind die Elektronen aufgrund der Ionizität der Bindung stark lokalisiert (vgl. Tabelle 2.1). Daher wird der durch die Elektronen verursachte Beitrag vernachlässigt und die einzelnen Atomrümpfe tragen mit einer Ladung entsprechend ihrer effektiven chemischen Valenz bei. Für den elektrischen Feldgradient gilt näherungsweise [SCHA 97]

$$V_{zz} = (1 - \gamma_\infty) V_{zz}^{\text{Gitter}}. \quad (\text{B.1})$$

Der *Sternheimer*-Faktor beschreibt die Verstärkung, die der Gitterfeldgradient durch Polarisierungseffekte erfährt. Die Elektronenhülle des zentralen Atoms der Simulation wird durch das äußere Feld beeinflusst und verstärkt den vorliegenden Gitterfeldgradienten typischerweise um Werte in der Größenordnung 10 bis 100 [FEIO 69].

Das zentrale Atom ist für PAC-Messungen der Sondenkerne. Dessen Position im Gitter kann mittels Messtechniken wie beispielsweise *emission channelling* (EC) oder *Rutherford-Rückstreuung/channelling* (RBS/C) bestimmt werden. Aber auch die PAC-Technik erlaubt Rückschlüsse auf die Symmetrie der Probenumgebung und damit auf mögliche Einbauplätze.

Der Tensor des elektrischen Feldgradienten ergibt sich ausgehend von den Positionen (in kartesischen Koordinaten) und Valenzen der umliegenden Atomen aus

$$V_{zz}^{\text{Gitter}} = \frac{Ze_c}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq 0} \frac{1}{r_i^5} \begin{pmatrix} 3x_i^2 - r_i^2 & 3x_i y_i & 3x_i z_i \\ 3x_i y_i & 3y_i^2 - r_i^2 & 3y_i z_i \\ 3x_i z_i & 3y_i z_i & 3z_i^2 - r_i^2 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.2})$$

Hierbei ist $r_i = \sqrt{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2}$ der jeweilige Abstand zum Sondenkern. Der sehr lokale Charakter $V_{zz} \propto r^{-3}$ des elektrischen Feldgradienten ist deutlich erkennbar. Durch die geschickte Auswahl des Koordinatensystems und das Ausnutzen der hier vorliegenden Axialsymmetrie des Gitters beschränkt sich die Rechnung auf die Komponente $3z_i^2 - r_i^2$ des Tensors.

Meistens konvergiert dieses einfache Verfahren nur sehr schlecht. Die Auswirkungen einer Ladung nehmen zwar mit der dritten Potenz des Abstands ab, gleichzeitig nehmen aber die zu berücksichtigenden Ladungen im Gitter mit dem Abstand zu. In der Literatur

finden sich daher deutlich kompliziertere Verfahren zur Berechnung der elektrischen Feldgradienten [DEWE 61].

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Simulationsprogramm eingesetzt, dass von M. Aßmann beschrieben wird [ASSM 85]. Das Programm ermöglicht die freie Programmierung des Gitters. Anschließend kann der elektrische Feldgradient an einem beliebigen Ort im Gitter berechnet werden.

C Korrekturfaktoren zur effektiven Anisotropie

Aufgrund der endlichen räumlichen Ausdehnung reeller Detektorsysteme müssen die theoretischen Anisotropiekoeffizienten $A_{k\ell}$ mit Korrekturfaktoren skaliert werden. Die theoretischen Werte sind für punktförmige Detektoren extrapoliert und werden daher durch die Korrekturfaktoren grundsätzlich reduziert.

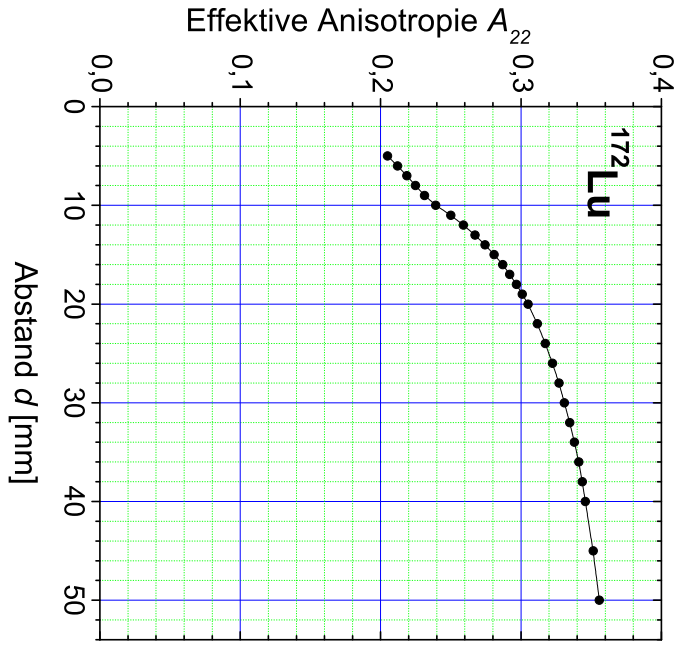
Für einfache Kristallgeometrien lassen sich die Korrekturfaktoren mit den in Abschnitt 3.6 vorgestellten Formeln berechnen. Die hier vorliegenden Fälle sind allgemeiner und werden deshalb mit *Monte-Carlo*-Simulationen bestimmt. Dafür wird das Programm *Monte* verwendet [KNIC 95]. Es berücksichtigt dabei die Energie der γ -Quanten, den Abstand zwischen Probe und Detektorkristall und das Material des Detektorkristalls. Außerdem berücksichtigt das Programm sowohl die Photoabsorption als auch die *Compton*-Streuung von γ -Quanten.

Im folgenden sind die Korrekturfaktoren $Q_{k\ell}$ für die verschiedenen verwendeten Anlagen und Sondenkerne aufgeführt. Tabelle C.1 fasst die verwendeten Kombinationen aus Anlagen und PAC-Isotopen zusammen.

	Szintillator	Isotop	Abbildung
3-Detektoranlage	BaF ₂	¹⁷² Lu	C.3
		¹⁸¹ Hf	C.2.a
4-Detektoranlage	BaF ₂	¹⁷² Lu	C.4
		¹⁸¹ Hf	C.2.b
	LSO	¹⁷² Lu	C.5

Tabelle C.1: Übersicht der eingesetzten Korrekturfaktoren $Q_{k\ell}$ zur Berechnung der effektiven Anisotropiekoeffizienten

(a)



(b)

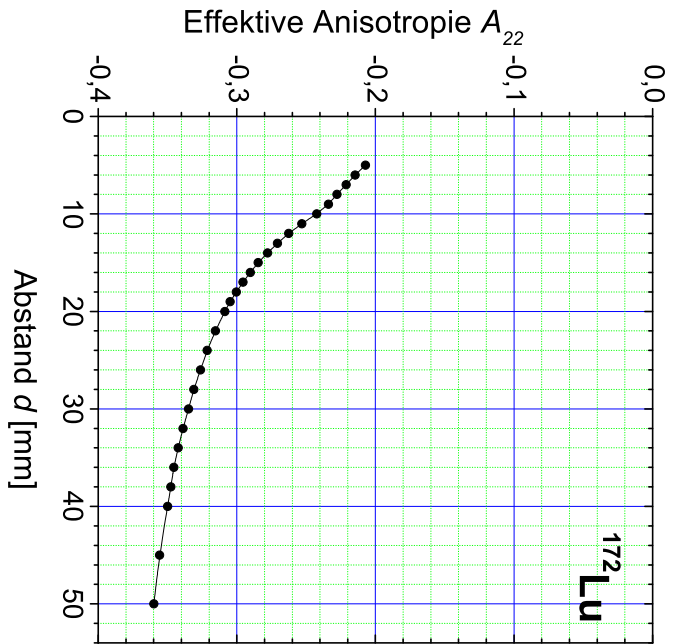
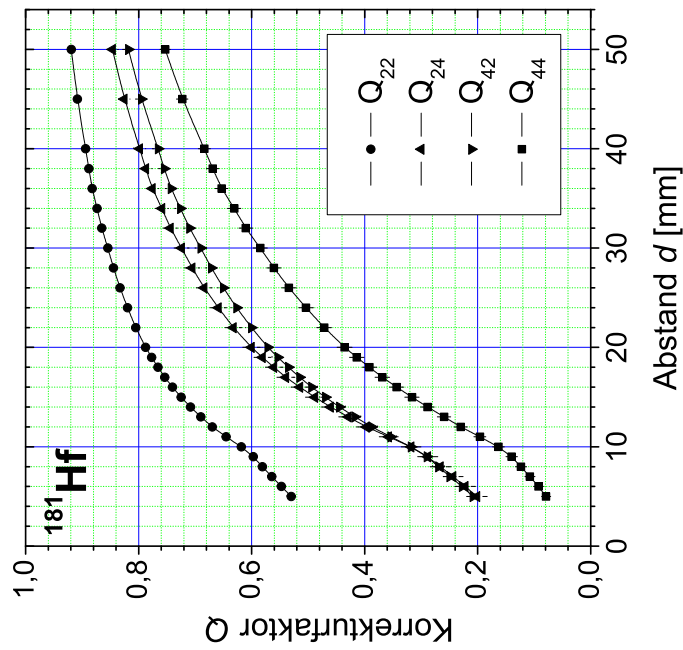
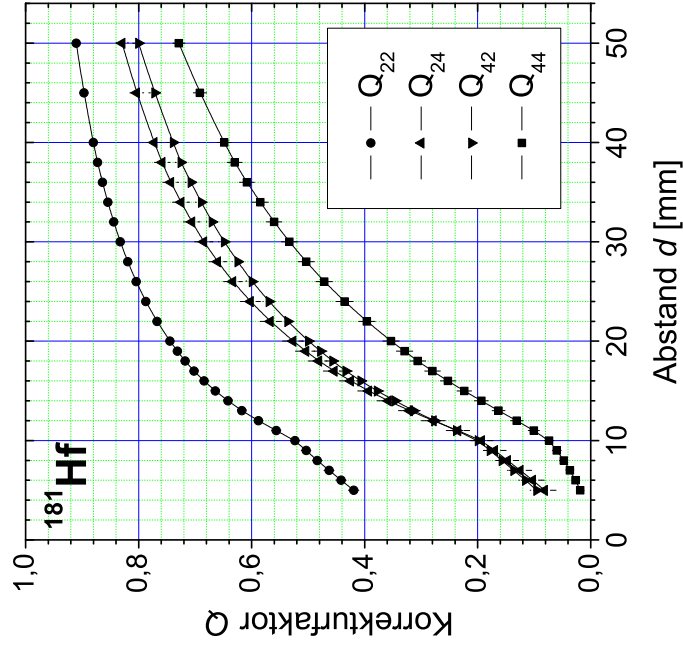


Abbildung C.1: Effektive Anisotropiekoeffizienten für das Isotop ^{172}Lu für die verwendete 3-Detektoranlage. Die Abbildung zeigt den Verlauf für die 91–1094 keV-Kaskade (a) und den Verlauf für die 1094–79 keV-Kaskade (b) des Zerfalls des Isotops nach ^{172}Yb . Mit abnehmendem Abstand von Probe zu Detektor steigt der von diesem abgedeckte Raumwinkel, so dass der Betrag der beobachtbaren Anisotropie entsprechend abnimmt.



(a)



(b)

Abbildung C.2: Korrekturfaktoren für die effektiven Anisotropiekoeffizienten für die 137–482 keV γ - γ -Kaskade des Isotops ^{181}Hf für die verwendete 3-Detektoranlage (a) und für die 4-Detektoranlagen (b). Beide Anlagentypen verwenden BaF_2 -Szintillatoren. Mit abnehmendem Abstand von Probe zu Detektor steigt der von diesem abgedeckte Raumwinkel, so dass der Betrag der beobachtbaren Anisotropie entsprechend abnimmt.

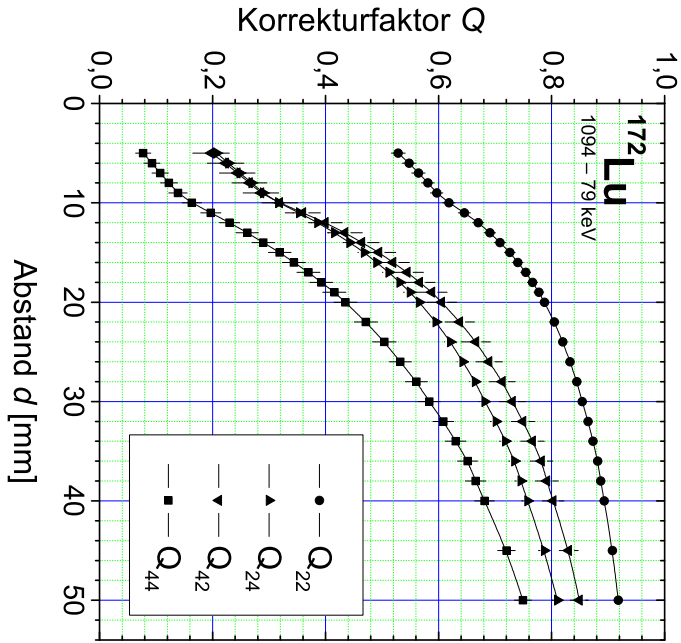
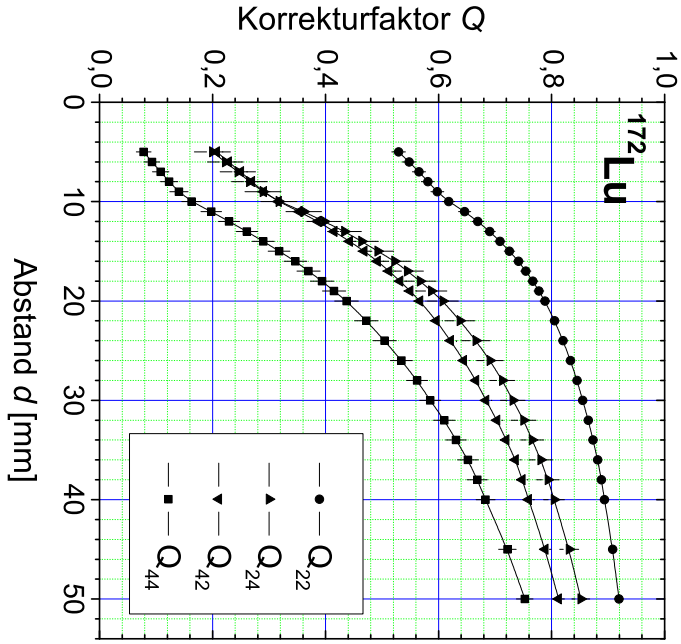
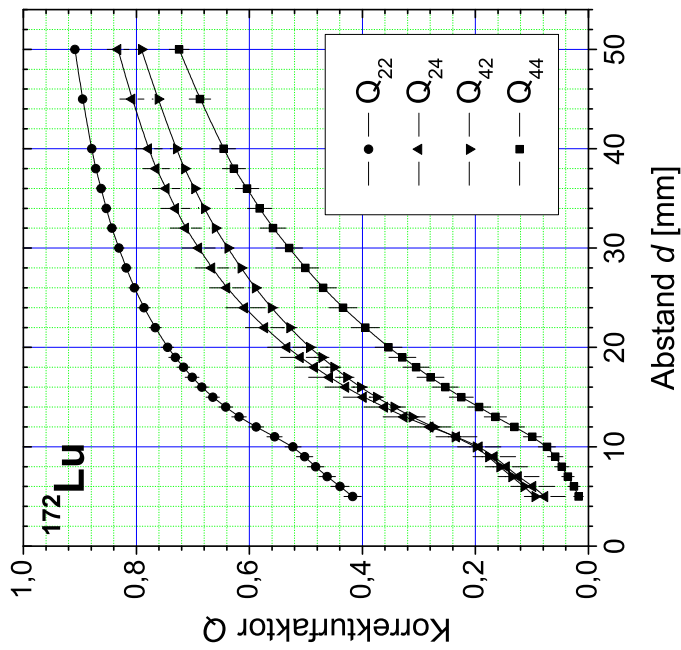
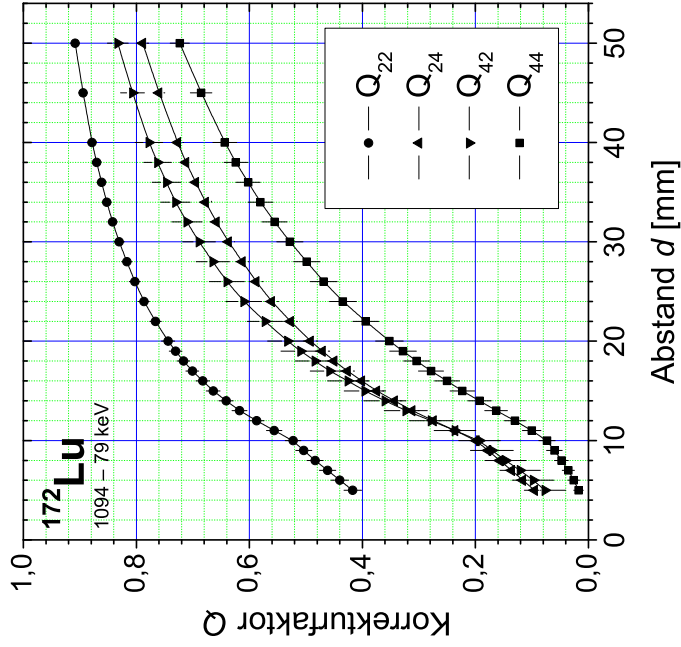


Abbildung C.3: Korrekturfaktoren für die effektiven Anisotropiekoeffizienten für das Isotop ^{172}Lu für die 3-Detektoranlage mit BaF_2 -Kristallen. Die Abbildung zeigt den Verlauf für die 91–1094 keV-Kaskade (a) und den Verlauf für die 1094–79 keV-Kaskade (b) des Zerfalls des Isotops nach ^{172}Yb . Mit abnehmendem Abstand von Probe zu Detektor steigt der von diesem abgedeckte Raumwinkel, so dass der Betrag der beobachtbaren Anisotropie entsprechend abnimmt.



(a)



(b)

Abbildung C.4: Korrekturfaktoren für die effektiven Anisotropiekoeffizienten für das Isotop ^{172}Lu für die 4-Detektoranlage mit BaF_2 -Kristallen. Die Abbildung zeigt den Verlauf für die 91–1094 keV-Kaskade (a) und den Verlauf für die 1094–79 keV-Kaskade (b) des Zerfalls des Isotops nach ^{172}Yb . Mit abnehmendem Abstand von Probe zu Detektor steigt der von diesem abgedeckte Raumwinkel, so dass der Betrag der beobachtbaren Anisotropie entsprechend abnimmt.

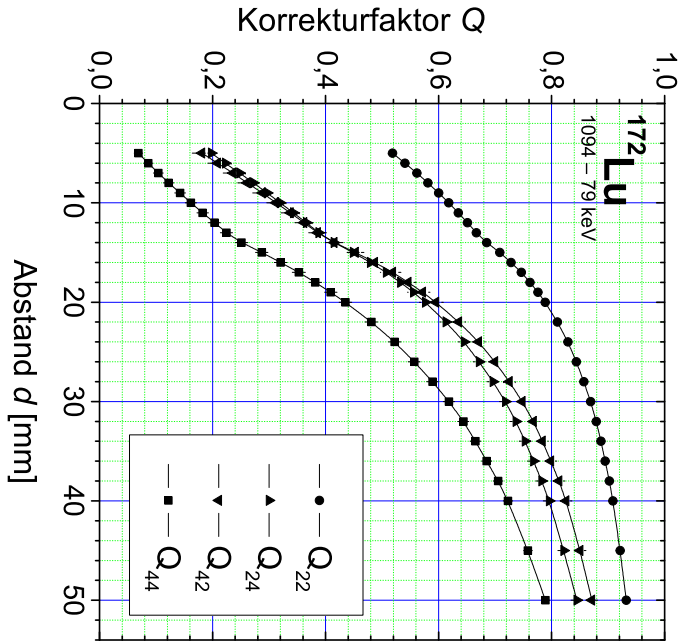
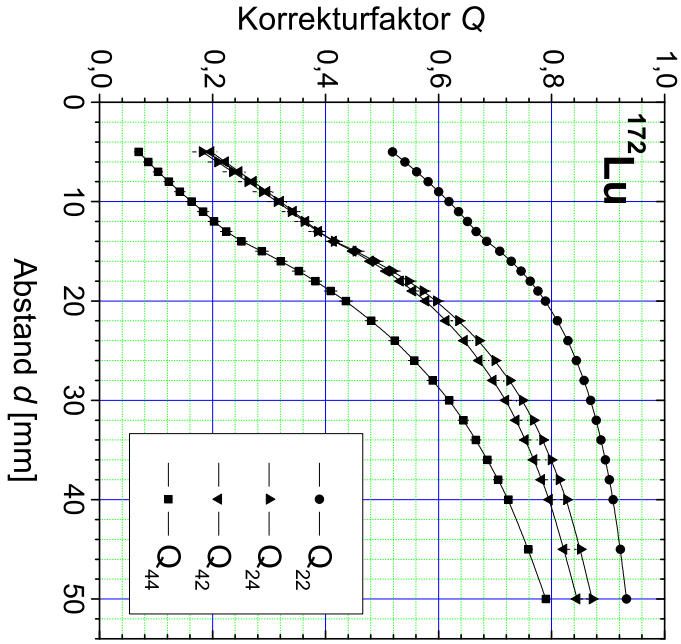


Abbildung C.5: Korrekturfaktoren für die effektiven Anisotropiekoeffizienten für das Isotop ^{172}Lu für die 4-Detektoranlage mit LSO-Kristallen. Die Abbildung zeigt den Verlauf für die 91–1094 keV-Kaskade (a) und den Verlauf für die 1094–79 keV-Kaskade (b) des Zerfalls des Isotops nach ^{172}Yb . Mit abnehmendem Abstand von Probe zu Detektor steigt der von diesem abgedeckte Raumwinkel, so dass der Betrag der beobachtbaren Anisotropie entsprechend abnimmt.

D Das Auswerteprogramm Nightmare

Das Auswerteprogramm für PAC-Spektren NNFIT wurde ausgehend von dem bereits bestehenden DOS-Programm in seiner Version von Ende 1996 weiterentwickelt. Dieses wurde zunächst von N. Barradas [BARR 93, BARR 94, BARR 96, BARR 97] ausgehend von dem ursprünglichen FORTRAN'77-Quellcode aus der Arbeitsgruppe Bodenstein/Vianden massiv erweitert. Die von Barradas angebrachten Verbesserungen beziehen sich jedoch lediglich auf den Teil des Programms, der für die physikalische Beschreibung der Hyperfeinwechselwirkung in den PAC-Daten relevant ist [NNFIT]. Diese umfassen vor allem

- die Beschreibung von Proben mit angelegtem, externen Magnetfeld,
- die Beschreibung von kombinierter Wechselwirkung in dünnen Filmen und
- die Möglichkeit die Amplituden der einzelnen Cosinusterme der Störfunktion, also die s_n -Koeffizienten, mit fitten zu lassen (vgl. Gleichung (3.26), Seite 27), um beispielsweise Sondenkerne in Metallfolien besser zu beschreiben.

Die Nutzung des Programms gestaltet sich wegen der Verwendung von strikt formatierten Parameterdateien sehr unübersichtlich und kompliziert. Bedingt durch die bei der Erstellung des Programms verwendete Zielplattform DOS und die Integration von Grafikroutinen für die grafische Darstellung von Daten ist eine Automatisierung des Programms unter WINDOWS sehr aufwändig. Daher wurde das Programm in Anlehnung an das alte komplett in BORLAND DELPHI 5.0 neugeschrieben. Es handelt sich dabei um eine höhere, objektorientierte Programmiersprache zur Erstellung von Applikationen, die auf den vollen Funktionsumfang des WINDOWS-Betriebssystems zurückgreifen können. Sämtliche Funktionen des Programms NNFIT werden in das neue Programm NIGHTMARE übernommen. Als Benutzeroberfläche wird ein sogenanntes *multiple-document interface* (MDI) verwendet. Es gestattet die gleichzeitige Darstellung von verschiedenen Daten in unterschiedlichen Unterfenstern der Hauptanwendung. Die Darstellung der Messdaten und der Ergebnisse der Auswertung findet gleichzeitig statt. Besonderer Wert wird auch auf die effektive, komfortable und schnelle Verarbeitung und Auswertung der Daten sowie auf die komplette Modularität der Anwendung selbst gelegt. Die Ziele für die Neufassung sind

1. die Anpassung an die Bedienungsfläche des WINDOWS-Betriebssystems,
2. die komplette Modularität der Anwendung in Bezug auf Ein- und Ausgabe von Dateiformaten,

D Das Auswerteprogramm Nightmare

3. die Beschleunigung der Evaluation von PAC-Spektren durch ein effektives und komfortables Benutzerinterface und
4. die Verbesserung der Analyse von Daten durch eine verbesserte Darstellung von Informationen.

E Szintillatormaterialien

Szintillatoren erlauben den Nachweis ionisierender Strahlung. Sie wandeln die hochenergetische α -, β - und vor allem γ -Strahlung in elektromagnetische Strahlung um, die in der Regel im sichtbaren oder UV-Wellenlängenbereich liegt. Aufgrund der geringen Intensität des Szintillationslichts werden Szintillatoren mit Sekundärelektronenvervielfachern gekoppelt, die eine hohe und rauscharme Verstärkung der Signale gewährleisten.

Szintillatormaterialien werden je nach Einsatzgebiet nach unterschiedlichen Kriterien gewählt. Die am häufigsten angewendeten Kriterien sind:

- Die **effektive Kernladungszahl** Z_{eff} beschreibt die mittlere Kernladungszahl von Verbindungen. Sie wird für die Berechnung der Wirkungsquerschnitte von *Compton*- und Photoeffekt benötigt und entspricht bei Reinelementen der Kernladungszahl Z .
- Die **Lichtausbeute** bezieht sich auf das Szintillationslicht. Je besser die eingestrahlte Energie in langwellige Photonen umgesetzt wird, desto besser ist letztendlich die erreichbare Energieauflösung des Detektionssystems.
- Die **zeitliche Auflösung** ist eine Funktion der An- und Abregungsmechanismen des Szintillationslichts.
- Liegt der Schwerpunkt der **Wellenlänge** des Szintillationslichts im UV-Bereich, müssen teurere Sekundärelektronenvervielfacher mit Quarzfenster verwendet werden.
- Für die Handhabung spielen auch **chemische und physikalische Eigenschaften** eine Rolle.

Abbildungen E.1 und E.2 zeigen die linearen Absorptionsquerschnitte μ für den *Compton*-Effekt und den Photoeffekt für die hier eingesetzten Materialien BaF_2 und LSO. Ein ausführlicher Vergleich der beiden Materialien mit anderen häufig eingesetzten Szintillatormaterialien in Hinblick auf einen Einsatz in der PAC befindet sich in der Diplomarbeit von R. Valentini [VALE 05].

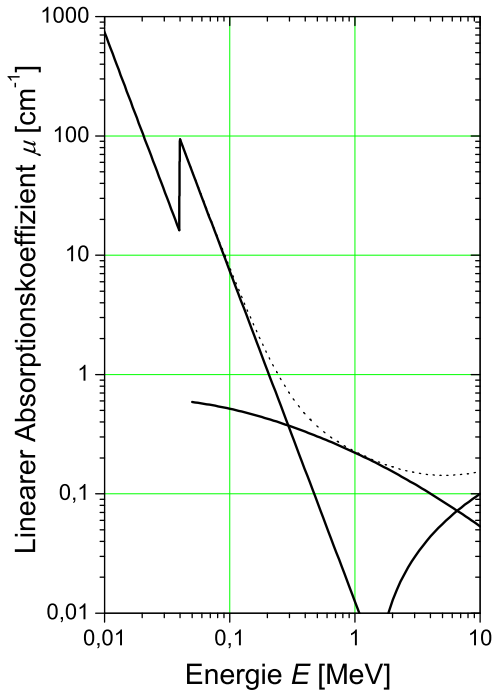


Abbildung E.1: Der lineare Absorptionskoeffizient für das Szintillationsmaterial BaF_2 . Im Vergleich zu NaI besitzt es bereits eine größere effektive Kernladungszahl von $Z_{\text{eff}} = 52,8$, so dass der Verlauf des Absorptionskoeffizienten für Photoeffekt μ_{Photo} zu höheren Energien verschoben ist. [SAIN 92]

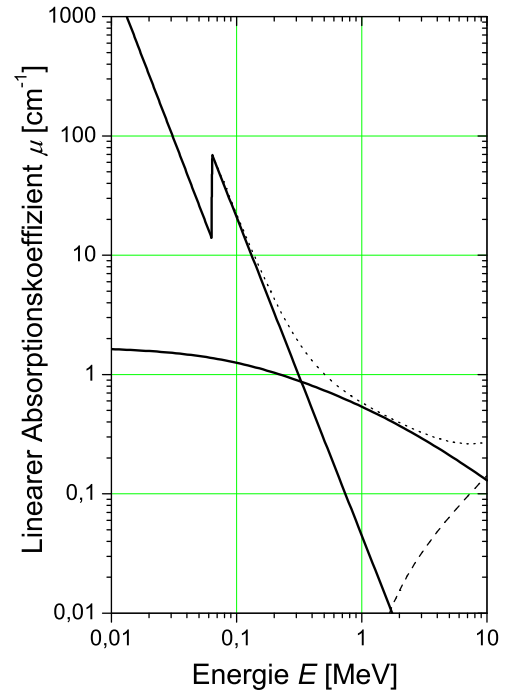


Abbildung E.2: Der lineare Absorptionskoeffizient für das Szintillationsmaterial LSO . Der Anteil für Photoeffekt im unteren Energiebereich fällt steil mit der γ -Energie ab. Bei mittleren Energien ab etwa 400 keV ist der *Compton*-Effekt dominant. Der Paarbildungseffekt zu hohen Energien hin wurde aus den entsprechenden Wirkungsquerschnitten von BaF_2 und BGO interpoliert und dient lediglich zur Orientierung. Werte aus [SAIN 92, DAGH 93, ZAID 99]

Abbildungsverzeichnis

2.1	Bandlücken und Gitterkonstanten bekannter Halbleiter	8
2.2	Wurtzit-Kristallstruktur	10
2.3	Gitterstrukturen von ZnO	11
2.4	Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter von ZnO	12
2.5	Reaktor für MOCVD	14
2.6	Autoklav für hydrothermales Wachstum	15
3.1	Winkelverteilung von γ -Strahlung	20
3.2	Allgemeine γ - γ -Kaskade	22
3.3	PAC-Winkel im Laborsystem	23
3.4	Aufspaltung der m -Niveaus im EFG	26
3.5	η -Abhängigkeit der m -Energieniveaus	28
3.6	m -Aufspaltung im Magnetfeld	30
3.7	Schematischer Aufbau der 4-Detektoranlage	33
3.8	Skizze des PAC-Ofens	35
3.9	Effektive Anisotropiekoeffizienten für den Sondenkern ^{181}Hf	38
3.10	Effektive Anisotropiekoeffizienten für den Sondenkern ^{181}Hf	39
3.11	Lebensdauerspektren auf der 3-Detektoranlage	40
4.1	Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen	45
4.2	Die $4f$ -Orbitale	47
4.3	<i>Kramers</i> -Dubletts für Yb^{3+}	48
4.4	Temperaturabhängigkeit der Besetzungswahrscheinlichkeit der m -Unterzustände des $\frac{7}{2}$ -Grundzustands der $4f$ -Elektronenschale von Yb^{3+}	50
4.5	Simulation der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Feldgradienten	51
4.6	Vergleich der Kurvenverläufe für Gitterfeldgradienten mit entgegengesetztem Vorzeichen	52
5.1	Ausschnitt aus dem Zerfallsschema von ^{172}Lu	56
5.2	Zerfallsschema von ^{181}Hf	58
5.3	<i>Compton</i> -Streuung nach <i>Klein</i> und <i>Nishina</i>	60
5.4	<i>Compton</i> -Spekren für verschiedene Energien	61
5.5	Mittlerer Anisotropiekoeffizient A_{22}	64
5.6	Linearer Absorptionskoeffizient von BaF_2	65
5.7	Der Forschungsreaktor der GKSS in Geesthacht	66
5.8	Strahlführung an ISOLDE	67
5.9	Schematischer Aufbau von <i>BONIS</i>	69

6.1	Implantationsprofil für ^{172}Lu in GaN und ZnO	75
6.2	PAC-Spektren des Ausheilprogramms für ^{172}Lu in GaN	76
6.3	Zusammenfassung des Ausheilprogramms für ^{172}Lu in GaN	77
6.4	Lebensdauerspektrum der 91–1094- und 1094–79 keV-Kaskaden von ^{172}Lu	80
6.5	PAC-Spektren der Orientierungsmessung für ^{172}Lu in GaN	82
6.6	PAC-Spektren der temperaturabhängigen Messungen für ^{172}Lu in GaN .	84
6.7	Zusammenfassung der temperaturabhängigen Messungen für ^{172}Lu in GaN	85
6.8	Ausheilprogramm und T-Abhängigkeit für ^{181}Hf in GaN	88
6.9	Ausheilprogramm und T-Abhängigkeit für ^{111}In in GaN	90
6.10	Vergleich von f_u für Ausheilprogramme mit ^{172}Lu , ^{181}Hf und ^{111}In in GaN	92
6.11	Vergleich der T -Abhängigkeit von ν_Q für ^{172}Lu , ^{181}Hf und ^{111}In in GaN .	94
6.12	Anpassung des $4f$ -Modells für ^{172}Lu in GaN	95
7.1	PAC-Spektren des Ausheilprogramms für ^{172}Lu in ZnO	100
7.2	Zusammenfassung des Ausheilprogramms für ^{172}Lu in ZnO	101
7.3	PAC-Spektren der Orientierungsmessung für ^{172}Lu in ZnO	104
7.4	PAC-Spektren für ^{172}Lu und ZnO in Abhängigkeit der Messtemperatur .	106
7.5	PAC-Spektren für ^{172}Lu vor und nach der Zerstörung der ZnO-Probe . .	107
7.6	Zusammenfassung der Ergebnisse für Lu in ZnO	109
7.7	PAC-Spektren des Ausheilprogramms für ^{181}Hf in ZnO	110
7.8	Zusammenfassung der Ergebnisse des Ausheilprogramms für ^{181}Hf in ZnO	111
7.9	Ausheilprogramm für ^{181}Hf in ZnO	113
7.10	Zusammenfassung der Ergebnisse für ^{181}Hf in ZnO	115
7.11	PAC-Spektren für ^{181}Hf in ZnO bei verschiedenen Messtemperaturen . .	117
7.12	Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinfelder für ^{181}Hf in ZnO	119
7.13	XRD-Messung einer mit Lu implantierten ZnO-Probe	121
7.14	XRD-Messung einer mit Hf implantierten ZnO-Probe	122
7.15	Modell für die Zeitabhängigkeit von f_u in ZnO bei hohen Messtemperaturen	125
7.16	Temperaturabhängigkeit der Umwandlungsrate in ZnO	126
7.17	u -Parameter als Funktion des Achsenverhältnisses $\frac{c}{a}$	128
7.18	Abhängigkeit des Gitter-EFG vom u -Parameter Modell in ZnO	129
7.19	Modelle für die T -Abhängigkeit für ^{172}Lu in ZnO	131
A.1	Schematischer Aufbau eines Diffraktometers	142
C.1	Anisotropiekoeffizienten für ^{172}Lu und die 3-Detektoranlage	146
C.2	Korrekturfaktoren für ^{181}Hf und die 3- und 4-Detektoranlage	147
C.3	Korrekturfaktoren für ^{172}Lu und die 3-Detektoranlage	148
C.4	Korrekturfaktoren für ^{172}Lu und die 4-Detektoranlage (BaF_2)	149
C.5	Korrekturfaktoren für ^{172}Lu und die 4-Detektoranlage (LSO)	150
E.1	Linearer Absorptionskoeffizient von BaF_2	154
E.2	Linearer Absorptionskoeffizient von LSO	154

Tabellenverzeichnis

2.1	Grundlegende Eigenschaften der III-V Halbleiter und ZnO	9
3.1	Übergangsfrequenzen zwischen m -Unterzuständen für verschiedene Kernspins	26
3.2	Umrechnungsfaktoren zur Bestimmung der Quadrupolwechselwirkungsfrequenz	27
3.3	Korrekturfaktoren für Messungen im PAC-Ofen und Kryostat	37
4.1	Elektronenkonfiguration der Seltenen Erden	44
5.1	Kernphysikalische Eigenschaften der γ - γ - γ -Kaskade des ^{172}Lu	56
5.2	Kernphysikalische Eigenschaften der γ - γ -Kaskade des ^{181}Hf	58
5.3	Theoretische Anisotropiekoeffizienten der γ - γ -Kaskaden um das 1172 keV-Zwischenniveau des ^{172}Lu	59
5.4	Bestimmung des mittleren Anisotropiekoeffizienten für ^{172}Lu	63
6.1	Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten GaN-Proben .	74
6.2	Implantationstiefen nach <i>SRIM</i> für die eingesetzten Materialien, Isotope und Implantationsenergien	74
6.3	Resultate des Modells für ^{172}Lu in GaN	96
6.4	Vergleich der gemessenen Gitterfeldgradienten für GaN	97
7.1	Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten ZnO-Proben .	102
7.2	Liste der <i>Bragg</i> -Reflexe einer mit Lu implantierten ZnO-Probe	121
7.3	Liste der <i>Bragg</i> -Reflexe einer mit Hf implantierten ZnO-Probe	123
7.4	Vergleich der gemessenen Gitterfeldgradienten für ZnO	133
C.1	Korrekturfaktoren zur Berechnung der effektiven Anisotropiekoeffizienten	145

Literaturverzeichnis

- [ABRA 69] S.C. Abrahams, J.L. Bernstein; Remeasurement of the structure of hexagonal ZnO; *Acta Cryst. B* 25 (1969) 1233–1236
- [ABRA 70] A. Abragam, B. Bleaney; *Electron paramagnetic resonance of transition ions*; Clarendon Press, Oxford, 1970
- [ALVE 99] E. Alves, M.F. DaSilva, J.C. Soares, J. Bartels, R. Vianden, C.R. Abernathy, S.J. Pearton; RBS lattice site location and damage recovery studies in GaN; *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 4S1 (1999) G11.2
- [AOUM 03] F.Z. Aoumeur, K. Benkabou, B. Belgoumène; Structural and dynamical properties of ZnO in zinc-blende and rocksalt phases; *Physica B* 337 (1993) 292–297
- [AREN 80] A.R. Arends, C. Hohenemser, F. Pleiter, H. de Waard, L. Chow, R.M. Suter; Data reduction methodology for perturbed angular correlation experiments; *Hyp. Int.* 8 (1980) 191–213
- [ASHR 00] A.B.M.A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y.-W. Ok, T.-Y. Seong; Growth and characterization of hypothetical zinc-blende ZnO films on GaAs(001) substrates with ZnS buffer layers; *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 550–552
- [ASSM 85] M. Aßmann; *Elektrische Feldgradienten in Metallen und geordneten intermetallischen Verbindungen berechnet im Punktladungsmodell*; Staatsexamensarbeit, Universität Bonn, 1985
- [BARB 06] B. Barbier; Universität Bonn; Private Mitteilung, November 2006
- [BARR 93] N.P. Barradas, M. Rots, A.A. Melo, J.C. Soares; Magnetic anisotropy and temperature dependence of the hyperfine fields of ^{111}Cd in single crystalline cobalt; *Phys. Rev. B* 47 (1993) 8763–8768
- [BARR 94] N.P. Barradas; Cobalt based magnetic systems; Dissertation, Universität Lissabon, 1994
- [BARR 96] N.P. Barradas, J.C. Soares; Study of thin magnetic films with PAC; *Hyp. Int.* C1 (1996) 319–313

- [BARR 97] N.P. Barradas; Study of lattice stress in Re/Co thin films and superlattices with the perturbed angular correlations technique; Thin Solid Films 295 (1997) 24–30
- [BART 99] J. Bartels, K. Freitag, J.G. Marques, J.C. Soares, R. Vianden; Incorporation of the transition metal Hf into GaN; Hyp. Int. 120–121 (1999) 397–402
- [BART 02] J. Bartels; Fremdatome in Silizium-Kavitäten untersucht mit der gestörten Winkelkorrelation; Dissertation in Physik, Universität Bonn, 2002
- [BATE 62] C.H. Bates, W.B. White, R. Roy; New high-pressure polymorph of zinc oxide; Science 137 (1962) 993
- [BEAL 57] R.J. Beals, R.L. Cook; Directional dilatation of crystal lattices at elevated temperatures; J. Am. Ceram. Soc. 40 (1957) 279–284
- [BERG 92] Bergmann, Schäfer – Lehrbuch der Experimentalphysik; W. Raith (Hrsg.); Walter de Gruyter, Berlin, 1992
- [BIER 80] J.P. Biersack, L.G. Haggmark; A *Monte Carlo* computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets; Nucl. Inst. Meth. 174 (1980) 257–269
- [BLUM 67] H. Blumberg, K.-H. Speidel, H. Schlenz, P. Weigt, H. Hübel, P. Göttel, H.F. Wagner, E. Bodenstedt; The multipolarity of the K-forbidden 1094 keV γ -transition in the decay of ^{172}Lu ; Nucl. Phys. A90 (1967) 65
- [BUDZ 82] M. Budzynski, O.I. Kochetov, N.A. Lebedev, A.I. Muminov, A.V. Salamatina, Ya. Saryhinski, M. Subotovich; Program and Theses, Proc. 32nd Ann. Conf. Nucl. Spectrosc. Struct. at Nuclei, Kiev (1982) 118
- [BUTZ 89] T. Butz; Analytic perturbation functions for static interactions in perturbed angular correlations of γ -rays; Hyp. Int. 52 (1989) 189–228
- [CHRI 76] J. Christiansen, P. Heubes, R. Keitel, W. Klinger, W. Löffler, W. Sandner, W. Witthuhn; Temperature dependence of the electric field gradient in noncubic metals; Z. Phys. B 24 (1976) 177–187
- [DAGH 93] F. Daghighian, P. Shenderov, K.S. Pentlow, M.C. Graham, B. Eshaghian, C.L. Melcher, J.S. Schweitzer; Evaluation of Cerium doped Lutetium Oxyorthosilicate (LSO) scintillation crystal for PET; IEEE Trans. Nucl. Sci. 40/4 (1993) 1045–1047
- [DALM 98] M. Dalmer, M. Restle, A. Stötzler, U. Vetter, H. Hofsäss, M.D. Bremser, C. Ronning, R.F. Davis; Lattice location and luminescence behavior of rare earth elements implanted in GaN; Mater. Res. Soc. Proc. 537 (1998) 1021–1026

- [DECR 00] F. Decremps, J. Zhang, R.C. Lieberman; New phase boundary and high-pressure thermoelasticity of ZnO; *Europhys. Lett.* 51 (2000) 268
- [DECR 03] F. Decremps, F. Datchi, A.M. Saitta, A. Polian, S. Pascarelli, A. Di Cicco, J.P. Itié, F. Baudelet; Local structure of condensed zinc oxide; *Phys. Rev. B* 68 (2003) 104101
- [DESG 98] S. Desgreniers; High-density phases of ZnO: structural and compressive parameters; *Phys. Rev. B* 58/21 (1998) 14102–14105
- [DEVR 04] B. De Vries, V. Matias, A. Vantomme, U. Wahl, E.M.C. Rita, E. Alves, A.M.L. Lopes, J.G. Correia; Influence of O and C co-implantation on the lattice site of Er in GaN; *Appl. Phys. Lett.* 84/21 (2004) 4304
- [DEWE 61] F.W. de Wette; Electric field gradients in point-ion and uniform-background lattices; *Phys. Rev.* 123 (1961) 103–112
- [DIET 98] M. Dietrich, J. Kortus, W. Cordts, S. Unterricker; Electric field gradients in Wurtzite-type semiconductors; *phys. stat. sol. (b)* 207 (1998) 13–17
- [FALK 70] F. Falk, A. Linnfors, J.E. Thun; A search for after-effects of the ^{111}In EC decay on the ^{111}Cd $\gamma\gamma$ correlation; *Nucl. Phys. A* 152 (1970) 305–316
- [FEIO 69] F.D. Feiock, W.R. Johnson; Atomic susceptibilities and shielding factors; *Phys. Rev.* 187 (1969) 39–50
- [FRAU 65] H. Frauenfelder, R.M. Steffen; Alpha-, beta- and gamma-ray spectroscopy – Band 2, Seite 997ff; K. Siegbahn (Hrsg.); North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1965
- [FIRE 96] R.B. Firestone, V.S. Shirley; Table of isotopes; CD-Rom Edition, Version 1.0, 1996
- [FORK 69] M. Forker, H.F. Wagner; Determination of the ratio of the quadrupole moments of the 1174 keV and the 78 keV levels in ^{172}Lu ; *Nucl. Phys. A* 138 (1969) 13
- [FREI 77] K. Freitag; Bestimmung des *penetration*-Parameters λ der anomalen *M1*-Konversion des 482 keV-Übergangs in ^{181}Ta mit Hilfe der zeitlich differentiellen Beobachtung gestörter e^- - γ -Winkelkorrelation in Beryllium; Dissertation in Physik, Universität Bonn, 1977
- [GKSS 03] GKSS Forschungsgesellschaft; Experimentiereinrichtungen an der Geesthachter Neutronen-Forschungseinrichtung GeNF; Informationsbroschüre, 2003
- [KEFF 57] F. Keffer, A.M. Portis; Study of the Wurtzite-type binary compounds. II. Macroscopic theory of the distortion and polarization; *J. Chem. Phys.* 27 (1957) 675–682

- [KEIS 01] M. Keiser; Aluminiumnitrid-Schutzschichten auf Galliumnitrid – Herstellung und Charakterisierung; Diplomarbeit in Physik, Universität Bonn, 2001
- [KHAN 68] A.A. Khan; X-ray determination of thermal expansion of zinc oxide; Acta Cryst. A24 (1968) 403
- [KNIC 95] W. Knichel, Monte-Carlo-Simulation der Öffnungswinkelkorrektur der Detektoren der Zwölf-Detektor-Apparatur, VAX Quellcode Version vom 09. Oktober 1995
- [KOCH 92] H. Koch; Defekt-Fremdatom Wechselwirkungen in den hexagonalen Metallen Rhenium und Lutetium; Dissertation in Physik, Universität Bonn, 1992
- [KOPI 86] K. Kopitzki; Einführung in die Festkörperphysik; B.G. Teubner, Stuttgart, 1986
- [KROL 99] K. Królas, M. Rams, A. Forget, J. Wojtkowska; Paramagnetic fluctuations in $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ investigated with ^{172}Yb PAC probe; Hyp. Int. 120/121 (1999) 231–235
- [LAUE 74] E. Preuss, B. Krahle-Urban, R. Butz; Laue Atlas – Plotted Laue back-reflection patterns of the elements, the compounds RX and RX_2 ; Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf, 1974
- [LEOW 94] W.R. Leo; Techniques for nuclear and particle physics experiments – a how-to approach, 2. Auflage; Springer, Berlin, Heidelberg, 1994
- [LORE 01] K. Lorenz, F. Ruske, R. Vianden; Annealing behaviour of GaN after implantation with Hafnium and Indium; phys. stat. sol. (b) 228/1 (2001) 331–335
- [LORE 02] K. Lorenz; Implantationsstudien an Gruppe-III Nitriden; Dissertation in Physik, Universität Bonn, 2002
- [LORE 03] K. Lorenz, E. Alves, U. Wahl, T. Monteiro, S. Dalmasso, R.W. Martin, K.P. O'Donnell, R. Vianden; Implantation and annealing studies of Tm-implanted GaN; J. Mat. Sci. Eng. B 105 (2003) 97–100
- [LUTH 98] J. Luthin, K.P. Lieb, M. Neubauer, M. Uhrmacher, B. Lindgren; Electric-quadrupole interactions at ^{111}Cd in HfO_2 and ZrO_2 : A perturbed angular correlation study; Phys. Rev. B 57 (1998) 15272–15281
- [MARX 90] G. Marx; Aufbau und Test einer RTA-Kurzzeit-Temper-Anlage; Diplomarbeit in Physik, Universität Bonn, 1990

- [MATT 65] E. Matthias, S.S. Rosenblum, D.A. Shirley; Influence of a randomly oriented magnetic field on angular correlations; Phys. Rev. Lett. 14/2 (1965) 46–48
- [MAYE 94] T. Mayer-Kuckuck; Kernphysik, 6. Auflage; B.G. Teubner, Stuttgart, 1994
- [MELL 06] Internetauftritt der *Meller Optics Inc.*, 120 Corliss Street, Providence, RI 02904, Vereinigte Staaten von Amerika, <http://www.melleroptics.com/>, Stand vom April 2006
- [MEYE 87] F. Meyer, S. Deubler, H. Plank, W. Witthuhn, H. Wolf; Grain size dependence of the electric field gradient; Hyp. Int. 34 (1987) 243–246
- [MOEL 92] A. Möller; Aufbau und Test eines elektronischen Temperaturreglers für die RTA-Kurzzeit-Temper-Anlage; Diplomarbeit in Physik, Universität Bonn, 1992
- [MOOR 59] W.J. Moore, E.L. Williams; Diffusion of zinc and oxygen in zinc oxide; Discuss. Faraday Soc. 28 (1959) 86–93
- [NAKA 97] S. Nakamura, G. Fasol; The blue laser diode – GaN based light emitters and lasers; Springer Verlag, 1997
- [NDS 75/2] B. Singh; Nuclear Data Sheets – Band 75/2, Seite 199 ff; J.K. Tuli (Hrsg.); Academic Press Inc., 1995
- [NNFIT] N.P. Barradas; NNFIT Bedienungsanleitung „The PACMANual – A prelude to insanity“; Lissabon, November 1994
- [OEZG 05] Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç; A comprehensive review of ZnO materials and devices; J. Appl. Phys. 98 (2005) 41301
- [PELZ 70] J. Pelzl, S. Hüfner, S. Scheller; Hyperfine structure in Holmium ethylsulfate and Holmium trichloride; Z. Phys. 231 (1970) 377–396
- [PENN 07] J. Penner; Lokale Gitterumgebung von Indium in GaN, AlN und InN; Dissertation in Physik, Universität Bonn, 2007
- [PIPE 05] B. Pipeleers, S.M. Hogg, A. Vantomme; Defect accumulation during channelled Erbium implantation into GaN; J. Appl. Phys. 98 (2005) 123504
- [QIAN 96] W. Qian, M. Skowronski, G.R. Rohrer; Structural defects and their relationship to nucleation of GaN thin films in III-Nitride, SiC, and Diamond Materials for Electronic Devices; D.K. Gaskill, C.D. Brandt, R.J. Nemanich (Hrsg.), MRS Symposium Proceedings 423 (1996) 475–586

- [RAMS 96] M. Rams, K. Królas, K. Tomala, A. Ochiai, T. Suzuki; Charge segregation in Yb_4As_3 observed using ^{172}Yb PAC probe; Hyp. Int. 97/98 (1996) 125–132
- [RASE 70] R.L. Rasera, A. Li-Scholz; Perturbed-angular-correlation study of electric-quadrupole interactions in ^{172}Yb in Thulium metal and Oxide lattices; Phys. Rev. B 1/5 (1970) 1995–2006
- [REEB 70] R.R. Reeber; Lattice parameters of ZnO from 4.2 to 296 K; J. Appl. Phys. 41 (1970) 5063–5066
- [RITA 03] E.M.C. Rita, U. Wahl, A.L. Lopes, J. Araújo, J.G. Correia, E. Alves, J.C. Soares; Lattice site location studies of Rare-Earths implanted in ZnO single-crystals; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 744 (2003) M3.7.1
- [RUSK 01] F. Ruske; Indiumimplantation in Galliumnitrid untersucht mit der γ - γ Winkelkorrelationsmethode; Diplomarbeit in Physik, Universität Bonn, 2001
- [SAIN 92] *Harshaw QS – Scintillation Detectors*; Produktkatalog 1992 der Firma *Saint-Gobain – Céramiques Industrielles*; *Quarz & Silice*, 104 route de Larchant, BP 521, 77794 Nemours CEDEX, Frankreich
- [SCHA 97] G. Schatz, A. Weidinger; Nukleare Festkörperphysik, 3. Auflage; B.G. Teubner, Stuttgart, 1997
- [SCHU 93] M. Schulz-Rojahn; Aufbau und Test eines PAC-Messofens und TDPAC-Messungen am System ^{111}In in AgGaS_2 ; Diplomarbeit in Physik, Universität Bonn, 1993
- [STEC 99] A.J. Steckl, J.M. Zavada; Optoelectronic properties and applications of rare-earth-doped GaN; MRS Bulletin 24 (1999) 33–38
- [TDI] *TDI – Technologies and Devices International Inc.*, 12214 Plum Orchard Drive, Silver Spring, MD 20904, Vereinigte Staaten von Amerika
- [TOMA 90] K. Tomala, D. Weschenfelder, G. Czjzek, E. Holland-Moritz; Intermediate valence and the $4f$ quadrupole moment in YbCu_2Si_2 : a ^{174}Yb *Mößbauer* study; J. Mag. Mag. Mat. 89 (1990) 143–152
- [TOML 98] G.W. Tomlins, J.L. Routbort, T.O. Mason; Oxygen diffusion in single-crystal zinc oxide; J. Am. Ceram. Soc. 81/4 (1998) 869–876
- [TOML 00] G.W. Tomlins, J.L. Routbort, T.O. Mason; Zinc self-diffusion, electrical properties, and defect structure of undoped, single crystal zinc oxide; J. Appl. Phys. 87/1 (2000) 117–123

- [UNTE 06] S. Unterricker; Technische Universität Bergakademie Freiberg; Private Mitteilung, April 2006
- [VALE 05] R. Valentini; LSO Szintillationskristalle für PAC Applikationen; Diplomarbeit in Physik, Universität Bonn, 2005
- [VANT 01] A. Vantomme, S.M. Hogg, M.F. Wu, B. Pipeleers, M. Swart, S. Goodman, D. Aurret, K. Iakoubovski, G.J. Adriaenssens, K. Jacobs, I. Moerman; Suppression of rare-earth implantation-induced damage in GaN; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, 175–177 (2001) 148–153
- [VETT 03] U. Vetter; Lanthanide doped wide band-gap semiconductors: Intra-4f luminescence and lattice location studies; Dissertation in Physik, Universität Göttingen, 2003
- [WAGN 71] H.F. Wagner, J. Lange; Investigation of the two quasiparticle rotational band at 1172 keV in ^{172}Yb and determination of the g_R -factor of the 3^+3 band head; Z. Phys. 242 (1971) 292
- [WAHL 03] U. Wahl, E. Rita, J.G. Correia, E. Alves, J.P. Araújo; Implantation site of Rare Earths in single-crystalline ZnO; Appl. Phys. Lett. 82/8 (2003) 1173–1175
- [WALL 00] C.G. Van de Walle; Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide; Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 1012–1015
- [WEIN 93] A. Weingarten; Optimierung einer computerunterstützten Temperaturregelung und Test mit Winkelkorrelationsmessungen am System $^{111}\text{In}:\text{Zn}$; Diplomarbeit in Physik, Universität Bonn, 1993
- [YATE 65] M.J.L. Yates, Finite Solid Angle Corrections; Alpha-, beta- and gamma-ray spectroscopy – Band 2, Seite 1691 ff; K. Siegbahn (Hrsg.); North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1965
- [ZAID 99] H. Zaidi, C. Labbé, C. Morel; Improvement of the performance and accuracy of PET Monte-Carlo simulations; Part of the SPIE conference on physics of medical imaging, San Diego, Februar 1999, Proc. SPIE 3659 (1999) 582–593
- [ZEVI 88] V. Zevin, G. Zwicknagl, P. Fulde; Temperature dependence of the $4f$ quadrupole moment of Yb in YbCu_2Si_2 ; Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 2331–2334
- [ZUBR 01] A. Zubrilov; Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, BN, SiC, SiGe; M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, M.S. Shur (Hrsg.); John Wiley & Sons Inc., New York, 2001, 49–66

Veröffentlichungen zu dieser Arbeit

1. R. Nédélec, R. Vianden, and the ISOLDE Collaboration
The rare earth PAC probe ^{172}Lu in wide band-gap semiconductors
Hyp. Int. 158 (2004) 281–284
2. R. Nédélec, R. Vianden, and the ISOLDE Collaboration
Temperature dependent PAC studies with the rare earth ^{172}Lu in ZnO
Opt. Mat. 28 (2006) 723–726

Danksagung

Zunächst einmal möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ganz besonders bedanke ich mich bei Herrn Priv. Doz. Dr. R. Vianden, der mir mit dieser Arbeit die Möglichkeit gegeben hat in einem sehr interessanten Forschungsbereich zu arbeiten. Danke für die tatkräftige Unterstützung bei experimentellen Problemen und bei der Interpretation der Messergebnisse, für die vielen Reisen zu Forschungszwecken, Schulen und Konferenzen im In- und Ausland.

Herrn Prof. Dr. K. Maier danke ich sehr für die Übernahme des Korreferats dieser Arbeit.

Der Arbeitsgruppe Vianden danke ich für die Unterstützung und für das angenehme Arbeitsklima.

Katharina Lorenz danke ich für die Unterstützung in meiner Arbeit und den Empfang in Portugal anlässlich meines Forschungsaufenthalts.

Mein Dank gilt auch dem Team des Bonner Isotopenseparators, Herrn Priv. Doz. Dr. P.D. Eversheim, Cornelia Noll, Albert Dahl und Siggi Hinderlich, die durch ihren Einsatz wesentliche Teile meiner Arbeit ermöglicht haben.

Herrn Moritz danke ich herzlich für den Transport meiner Proben.

Dem Team der Elektronikwerkstatt Herrn D'Hein, Herrn Kerp, Herrn Seul und Herrn Wolf danke ich für die vielfältige Unterstützung. Ich möchte mich hierfür ebenfalls bei Herrn Lenz bedanken.

Thomas Agne, Guilherme Correia, Marc Dietrich und Uli Köster danke ich für die tatkräftige Unterstützung bei meinen Experimenten am CERN. Ohne sie wären viele meiner Experimente nicht möglich gewesen.

Herrn Euler und Herrn Barbier vom Mineralogisch-Petrologischen Institut danke ich für die Durchführung der XRD-Messungen an Zinkoxid.

Herrn Prof. Dr. S. Unterricker von der TU Bergakademie Freiberg danke ich für die Bereitstellung von Unterlagen bei der Analyse meiner Untersuchungen an Zinkoxid.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danke ich im Rahmen der Projekte 05 KK1PDA /0 und VI 77/3-2 für die finanzielle Unterstützung. Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst danke ich für die Finanzierung meines Forschungsaufenthalts in Portugal.

Ich möchte mich ganz herzlich bei meiner Familie und meinen Freunden und vor allem bei meiner Freundin für die Geduld und die Unterstützung bedanken.

Ich danke auch den vielen Menschen, die mich in meinem Studium begleitet haben, mich mit unterstützt haben und hier nicht alle namentlich genannt werden können.